

## Espacenet

## Family list: JP10125463 (A) — 1998-05-15

3 application(s) for: JP10125463 (A)

1. ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT					
<b>Inventor:</b> GYOTOKU AKIRA IWANAGA HIDEAKI (+2)	<b>Applicant:</b> MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD	<b>EC:</b>	<b>IPC:</b> H01L25/04 H01L51/50 H05B33/04 (+3)	<b>Publication info:</b> JP10041067 (A) 1998-02-13	<b>Priority date:</b> 1996-07-24
2. ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT, CRYSTAL LIGHTING SYSTEM, DISPLAY DEVICE, AND MANUFACTURE OF ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT					
<b>Inventor:</b> IWANAGA HIDEAKI GYOTOKU AKIRA (+3)	<b>Applicant:</b> MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD	<b>EC:</b>	<b>IPC:</b> F21V8/00 G02F1/1335 G02F1/13357 (+13)	<b>Publication info:</b> JP10125463 (A) 1998-05-15	<b>Priority date:</b> 1995-12-28
3. Organic electroluminescence element, its manufacturing method, and display device using organic electroluminescence element					
<b>Inventor:</b> GYOTOKU AKIRA [JP] IWANAGA HIDEAKI [JP] (+3)	<b>Applicant:</b> MATSUSHITA ELECTRICAL IND COMP [US]	<b>EC:</b> <u>H01L51/52C</u>	<b>IPC:</b> H01L51/52 H01L51/00 H01L51/30 (+2)	<b>Publication info:</b> US6195142 (B1) 2001-02-27	<b>Priority date:</b> 1995-12-28

Last updated: 14/03/2012 Worldwide Database 5 7 38; 93p

## Espacenet

Bibliographic data: JP10125463 (A) — 1998-05-15

ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT, CRYSTAL LIGHTING SYSTEM, DISPLAY DEVICE, AND MANUFACTURE OF ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

**Inventor(s):** IWANAGA HIDEAKI; GYOTOKU AKIRA; HARA SHINTARO; KOMATSU TAKAHIRO; SAKAGAMI MEGUMI ±

**Applicant(s):** MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD ±

**Classification:** - *F21V8/00; G02F1/1335; G02F1/13357; H01L51/50; H05B33/04; H05B33/06; H05B33/10; H05B33/12; H05B33/26; H01L51/52; (IPC1-7): F21V8/00; G02F1/1335; H05B33/04; H05B33/06; H05B33/10; H05B33/26*

- **European:**

**Application number:** JP19960344831 19961225

**Priority number(s):** JP19960344831 19961225; JP19950342827 19951228; JP19960230022 19960830

## Abstract of JP10125463 (A)

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an organic electroluminescent element having excellent durability and reliability by adhering a board, on which a positive electrode and an organic thin film layer and a negative electrode are laminated in order, and a shield member to each other with an adhesive member. **SOLUTION:** A positive electrode 2 made of ITO or the like, an organic thin film layer 3, which is formed of a hole transporting layer 4 and a light emitting layer 5, and a negative electrode 6 made of Al-Li alloy or the like are laminated in order by resistant heating deposition and ion beam sputtering or the like. Furthermore, an insulating compound layer 7 made of GeO or the like is formed on the negative electrode 6 at need. At the time of adhering the board 1 and a shield member 8 to each other, both they are adhered to each other through an adhesive layer 9 made of low-melting point glass and low-melting solder or the like. With this structure, intrusion of moisture and oxygen into the negative electrode 6 and the organic thin film layer 3 is perfectly shielded, and growth of dark spot in the light emitting layer 5 can be prevented, and a change of luminance with the lapse of time can be restricted.

(19) Japan Patent Office (JP)

(12) Publication of Patent Application (A)

(11) Publication Number of Patent Application: H10-125463

(43) Date of Publication: H10, May 15 (1998.5.15)

5	(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	Identification Mark	FI
	H05B 33/04		H05B 33/04
	F21V 8/00	601	F21V 8/00 601A
	G02F 1/1335	530	G02/F 1/1335 530
	H05B 33/06		H05B 33/06
10	33/10		33/10

Request for Examination: Not made Number of Claims: 30 OL (Total Pages: 21)

Continued on the last page

---

(21) Application Number: H8-344831

(22) Application Date: H8, December 25 (1996.12.25)

15 (31) Priority Application Number: H7-342827

(32) Priority Date: H7, December 28 (1995. 12. 28)

(33) Priority Country: Japan (JP)

(31) Priority Application Number: H8-230022

(32) Priority Date: H8, August 30 (1996. 8. 30)

20 (33) Priority Country: Japan (JP)

(71) Applicant 000005821

Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.

1006, Kadoma, Kadoma-shi, Osaka

(72) Inventor Hideaki IWANAGA

25 c/o Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.

1006, Kadoma, Kadoma-shi, Osaka

(72) Inventor Akira GYOTOKU  
c/o Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.  
1006, Kadoma, Kadoma-shi, Osaka

(72) Inventor Shintaro HARA  
c/o Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.  
1006, Kadoma, Kadoma-shi, Osaka

(74) Agent Patent Attorney Tomoyuki Takimoto (another)

Continued on the last page

(54) [Title of the Invention] ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT, LIQUID  
CRYSTAL LIGHTING SYSTEM, DISPLAY DEVICE, AND MANUFACTURE OF  
ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57) [Abstract]

[Object] To provide an organic electroluminescent element having excellent durability and reliability, a manufacturing method with mass productivity, and a device using this.

[Means for solution] By bonding a shield member to a substrate using low-melting glass, a low-melting solder, or the like, intrusion of moisture and oxygen into a cathode and an organic thin film layer is blocked, so that high reliability is obtained. The shield member 8 is locally heated using a laser or an ultrasonic wave in order to melt the shield member 8, whereby the bonding can be certainly conducted without thermal destruction of an organic thin film layer 3. An anode 2 and the organic thin film layer 3 are solidly bonded through a carbon so that reliability of light-emitting characteristics is improved, and a lead line and the cathode are covered with a material with excellent conductivity. As a result, light-emitting efficiency is increased. When an Al based alloy containing Mg, Mg and Li, Mn, or Mn and Li is used as a material of the cathode 6, corrosion resistance of the cathode 6 is increased.

[Scope of Claims]

[Claim 1] An organic electroluminescent element comprising:

a substrate;

a stacked structure including an anode, an organic thin film layer, a cathode  
5 stacked on the substrate;

a shield member provided on the substrate to cover an outer surface side of the  
stacked structure; and

an adhesive member provided between the substrate and the shield member.

[Claim 2] The organic electroluminescent element according to Claim 1,  
10 characterized in that the anode, the organic thin film layer, and the cathode are stacked in  
this order on the substrate.

[Claim 3] The organic electroluminescent element according to Claim 1 or 2,  
characterized in that a part of or the whole anode is made of a carbon thin film.

[Claim 4] The organic electroluminescent element according to Claim 1,  
15 characterized in that the stacked structure is formed by stacking an anode, a carbon thin  
film, an organic thin film layer, and a cathode on the substrate.

[Claim 5] The organic electroluminescent element according to Claim 1,  
characterized in that an anode, a carbon thin film, an organic thin film layer, a cathode are  
stacked in this order on the substrate.

20 [Claim 6] The organic electroluminescent element according to any one of Claims 1  
to 5, characterized in that at least a part of the adhesive member bonds the substrate and the  
shield member.

[Claim 7] The organic electroluminescent element according to any one of Claims 1  
to 6, characterized in that the organic thin film layer emits light when voltage is applied to  
25 the anode and the cathode.

[Claim 8] The organic electroluminescent element according to any one of Claims 1 to 7, characterized in that the substrate is made of any one of a transparent substrate and a semi-transparent substrate.

[Claim 9] The organic electroluminescent element according to any one of Claims 1 to 8, characterized in the adhesive member is made from any one of low-melting glass, a low-melting solder, and liquid crystal polymer.

[Claim 10] The organic electroluminescent element according to any one of Claims 1 to 9, characterized in that the adhesive member has a melting point of 500 °C or less.

[Claim 11] The organic electroluminescent element according to Claim 9, characterized in that the low-melting glass is made from any one of low-melting glass a Pb-B-Sn-Si-Al-O compound, a Sn-Pb-O-F compound, a Pb-Sn-P-O-Cl compound, and a PbO-SnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> compound.

[Claim 12] The organic electroluminescent element according to any one of Claims 1 to 11, characterized in that the shield member is formed from any one of electric insulating glass and stainless steel.

[Claim 13] The organic electroluminescent element according to Claim 12, characterized in that the shield member has a gap shape.

[Claim 14] The organic electroluminescent element according to any one of Claims 1 to 13, characterized in that a protective film is provided to cover the stacked structure between the stacked structure and the shield member.

[Claim 15] The organic electroluminescent element according to Claim 14, characterized in that the adhesive member is made from a low-melting solder, and the protective film is an electric insulating compound layer and electrically separates the anode and the cathode.

[Claim 16] The organic electroluminescent element according to Claim 14, characterized in that a film thickness of the protective film is 3 μm to 30 μm.

[Claim 17] The organic electroluminescent element according to Claims 14, characterized in that the protective film is a stacked film of at least two or more layers including an insulating compound layer in a lowest layer and a metal layer in a top layer.

[Claim 18] The organic electroluminescent element according to any one of Claims 1 to 17, characterized in that an electric insulating buffer layer is provided on an adhesive surface of at least one of the substrate and the shield member.

[Claim 19] The organic electroluminescent element according to Claim 18, characterized in that the electric insulating buffer layer is any one of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{SiO}$ .

[Claim 20] The organic electroluminescent element according to any one of Claims 1 to 19, characterized in that the cathode is made of any one of an Al based alloy containing Mg, an Al based alloy containing Mg and Li, an Al based alloy containing Mn, and an Al based alloy containing Mn and Li.

[Claim 21] An organic electroluminescent element component, characterized by comprising:

- the organic electroluminescent element according to any one of Claims 1 to 20;
- an electrode driver IC provided on the substrate in order to drive the anode and the cathode; and
- a lead line provided on the substrate in order to connect the electrode driver IC.

[Claim 22] The organic electroluminescent element component according to Claim 21, characterized in that the lead line has a stacked structure, and conductivity of an upper layer is higher than conductivity of a lower layer.

[Claim 23] The organic electroluminescent element component according to Claim 21 or 22, characterized in that the cathode has a stacked structure, and conductivity of an upper layer is higher than conductivity of a lower layer.

[Claim 24] A liquid crystal lighting system comprising:

the organic electroluminescent element according to any one of Claims 1 to 20;

means for driving the anode and the cathode; and

a liquid crystal panel provided on a front face side of the organic

5 electroluminescent element,

characterized in that lighting is conducted by applying voltage to the organic electroluminescent element.

[Claim 25] A display device comprising:

the organic electroluminescent element according to any one of Claims 1 to 20;

10 means for driving the anode and the cathode; and

a liquid crystal panel provided on a front face side of the organic

electroluminescent element,

characterized in that display function is performed by applying matrix voltage to the organic electroluminescent element.

15 [Claim 26] A method for manufacturing an organic electroluminescent element comprising the steps of:

a step for forming a stacked structure by stacking an anode, an organic thin film layer, and a cathode on a substrate;

20 a step for providing a shield member to cover an outer surface side of the stacked structure on the substrate through an adhesive member;

a step for melting the adhesive member; and

a step for bonding the substrate and the shield member using the melted adhesive member.

25 [Claim 27] The method for manufacturing an organic electroluminescent element according to Claim 26, characterized in that the step for forming a stacked structure is a step for stacking an anode, a carbon thin film, an organic thin film, and a cathode on a substrate.



[Claim 28] The method for manufacturing an organic electroluminescent element according to Claim 26 or 27, characterized in that the substrate is a transparent or semi-transparent substrate.

[Claim 29] The method for manufacturing an organic electroluminescent element according to any one of Claims 26 to 28, characterized in that the adhesive member is made from any one of low-melting glass, a low-melting solder, and liquid crystal polymer.

[Claim 30] The method for manufacturing an organic electroluminescent element according to any one of Claims 26 to 29, characterized in that the step for melting an adhesive member is a step for melting the adhesive member using laser process or a step for melting the adhesive member using an ultrasonic wave.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field of the Invention]

The present invention relates to an organic electroluminescent element that is an electrical light-emitting element used for a light-emitting source for a liquid crystal display, a light-emitting source for a backlight of a display, or a light-emitting source for display and optical communication. The present invention also relates to a device using the organic electroluminescent element and a method for manufacturing the organic electroluminescent element.

[0002]

[Prior Art]

An electroluminescent element is a light-emitting device utilizing electroluminescence of a solid fluorescent substance or a phenomenon that is called electroluminescence. Nowadays, inorganic electroluminescent elements using an inorganic material as a luminous body are put into practice, and its application expansion into a backlight of a liquid crystal display, a flat display, or the like has been attempted.

However, the inorganic electroluminescent elements have defects that a high AC voltage of 100 V or more is needed to make the element emit light, and blue emission is difficult; therefore, full color display by three primary colors of R.G.B, that is, Red, Green, and Blue, is difficult.

5 [0003]

On the other hand, electroluminescent elements using an organic material have been researched from a long time ago, but they are very inefficient, and only low luminance can be obtained; therefore, the research thereof has failed to reach actual practical use. However, a structure, in other words, an organic electroluminescent element having a function-separated stacked structure in which an organic substance is separated into two layers of a hole transporting layer and a light-emitting layer 5, achieved light emission with high luminance of 1000 cd/m<sup>2</sup> or more regardless of at low voltage of 10 V or less, which was proposed by C.W. Tang and the like of Eastman Kodak Company in 1987. (C.W. Tang and S.A.Vanslyke: Appl. Phys. Lett, 51 (1987) 913) Incidentally, "cd" is an abbreviated name of candela. As a result, organic electroluminescent elements were suddenly attracted attention. In recent years, organic electroluminescent elements having a similar structure have been actively researched.

[0004]

Here, a structure of a conventional organic thin film electroluminescent element is briefly described with reference to FIG. 15. FIG. 15 is a cross-sectional view of an essential part of the conventional organic electroluminescent element.

[0005]

In FIG. 15, reference numeral 1 denotes a substrate 1; 2, an anode 2; 3, an organic thin film layer 3; 4, a hole transporting layer 4; 5, a light-emitting layer 5; and 6, a cathode 6.

[0006]

The conventional organic electroluminescent element as shown in FIG. 15 is

provided with the followings: the transparent or semi-transparent substrate 1 such as glass; the anode 2, which is made of a transparent conductive film such as ITO by a sputtering method, an evaporation method, or the like on the substrate 1; the hole transporting layer 4 formed by an evaporation method or the like on the anode 2, which is made of TPD, that is, *N,N'*-diphenyl-*N,N'*-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (hereinafter, abbreviated as TPD) or the like; the light-emitting layer 5 formed by an evaporation method or the like on the hole transporting layer 4, which is made of 8-Hydroxyquinoline Aluminum (hereinafter, abbreviated as Alq<sub>3</sub>); and the cathode 6 formed by an evaporation method or the like on the light-emitting layer 5, which is made of a metal film or the like.

The cathode 6 is generally made of a metal film with low work function such as AlLi, MgAg, or the like.

[0007]

The organic thin film layer 3 in the organic electroluminescent element shown in FIG. 15 comprises the hole transporting layer 4 and the light-emitting layer 5.

[0008]

When DC voltage or DC current is applied on the conditions that the anode 2 is a plus pole and the cathode 6 is a minus pole in the organic electroluminescent element having the above structure, holes are injected from the anode 2 to the light-emitting layer 5 through the hole transporting layer 4, and electrons are injected from the cathode 6 to the light-emitting layer 5. In the light-emitting layer 5, the holes and the electrons are recombined, and excitons are caused by the recombination. When the excitons transfer from the excited state to the ground state, a light-emission phenomenon is generated. By changing a layer structure of the organic thin film layer 3 and a material used for the light-emitting layer 5, a light emission wavelength can be changed. In order to improve light-emitting characteristics of such an organic electroluminescent element, the followings have been studied: 1) improvement of a structure of the organic thin film layer 3 including the light-emitting layer 5, a hole transporting layer 4, and the like and an organic material

used therefore; or 2) improvement of a material used for the anode 2 and the cathode 6.

[0009]

For example, as for 2), for the purpose of lowering a barrier between the cathode 6 and the light-emitting layer 5 so as to make the electrons easy to be injected to the light-emitting layer 5, a material with low work function and high electric conductivity has been proposed, such as a Mg-Ag alloy described in United State Patent No. 4885211 or an Al-Li alloy described in Japanese Published Patent Application No. H5-121172. Such materials are widely used still now.

[0010]

[Problems to be solved by the Invention]

However, these alloy materials have high activity and are unstable chemically; therefore, corrosion and oxidation are caused by reaction with moisture and oxygen in the air. Such corrosion and oxidation of the cathode 6 make a portion where light is not emitted, called a dark spot in the light-emitting layer 5, greatly grow, which is a cause of characteristic deterioration over time in the organic electroluminescent element.

[0011]

Further, this is not limited to the cathode 6, and an organic material used for the organic thin film layer 3 such as the light emitting layer 5 and the hole transporting layer 4 is to cause growth of a dark spot because the structure is changed by reaction with moisture and oxygen in general.

[0012]

Accordingly, in order to improve durability and reliability of the organic electroluminescent element, reaction between materials used for the cathode 6 and the organic thin film layer 3 and moisture and oxygen is prevented, so that the whole of the organic electroluminescent element is needed to be sealed.

[0013]

As for sealing the organic electroluminescent element, two methods have been

mainly examined until now. One of them is to form a protective film on an outer surface of the organic electroluminescent element using a vacuum deposition technique such as an evaporation method. The other is to bond a shield member made from a cap made of glass to the organic electroluminescent element.

5 [0014]

As the method for sealing the organic electroluminescent element by forming the protective film, for example, a method is disclosed in Japanese Published Patent Application No. H6-96858, by which  $\text{GeO}$ ,  $\text{SiO}$ ,  $\text{AlF}_3$ , or the like is deposited on an outer surface of the organic electroluminescent element by an ion plating method. In addition, a  
10 method is disclosed in Japanese Published Patent Application No. H7-211455, by which a protective film is formed from a water absorption substance with a water absorption rate of 1 % or more and a substance with moisture barrier properties of 0.1 % or less.

[0015]

As the method for sealing the organic electroluminescent element by bonding the  
15 shield member, there is a method in which a glass plate is provided on outer side of a backplane electrode, and a space between the backplane electrode and the glass plate is filled and sealed with silicone oil, and the like, which has been already used for the inorganic electroluminescent element. In addition, a method is disclosed in Japanese Published Patent Application No. H5-089959, by which shielding is performed with electric  
20 insulation glass or electric insulating-airtight fluid after a protective film is formed of an insulating inorganic compound. In the case of the method for performing shielding with electric insulating-airtight fluid, a method is shown, in which a glass container or the like is filled and sealed with an inert gas, silicon oil, or the like, and an opening is attached with an epoxy resin or the like.

25 [0016]

As a consequence of examination from various views about growth of the dark spot, the inventors of this invention found that even a little amount of moisture exiting in

the vacuum of about  $10^{-4}$  Torr promotes growth of the dark spot.

[0017]

Generation of the dark spot is mainly caused by pollution on the anode of an ITO film or the like and dust attached to the substrate 1. In the case of the ITO film, pollution on its surface can be almost solved by devising a cleaning method. However, it is difficult to remove dust attached to the substrate 1 completely. For example, even when the organic electroluminescent element is manufactured in a clean room of class 100, dust with a particle diameter of about  $3\text{ }\mu\text{m}$  exits at a rate of one piece of dust/10 liter. Furthermore, a large amount of dust exits in a vacuum deposition apparatus used through the manufacturing process, and dust is often attached to the substrate 1 in deposition. Accordingly, even if work is conducted in the clean room with high degree of cleanness, dust exits on the substrate 1 at a high rate, and it is extremely difficult to prevent generation of dark spot itself completely.

[0018]

The dark spot is caused by dust of about several  $\mu\text{m}$  exiting on the substrate 1. Dust cannot be completely covered with the organic thin film layer 3 of about  $0.1\text{ }\mu\text{m}$ , the cathode 6 of about  $0.2\text{ }\mu\text{m}$ , and the protective film of about  $0.5\text{ }\mu\text{m}$ , which is formed thereover, as in the conventional organic electroluminescent element because the total thickness is about  $1\text{ }\mu\text{m}$ . Accordingly, even if the protective film itself has properties that oxygen and moisture are not transmitted at all, when dust cannot be completely covered with the protective film, oxygen and moisture penetrate the organic thin film layer 3 and the cathode 6 from the periphery of the dust, and as a result, dark spot is made to grow.

[0019]

Accordingly, in order to prevent growth of the dark spot completely, it is necessary to block intrusion of moisture and oxygen into the materials used for the cathode 6 and the organic thin film layer 3 almost completely.

[0020]

Incidentally, as an organic material used in the organic electroluminescent element, a heating temperature that is allowable in the manufacturing process has an upper limit of about 100 °C in accordance with the characteristics thereof. In a case where the protective film is formed by an evaporation method or the like, the heating temperature cannot exceed  
5 this temperature. However, in a case of using oxide such as GeO, SiO, or SiO<sub>2</sub> used for the protective film, it is difficult to form a dense film sufficiently at a low temperature of about 100 °C in general. On such deposition conditions, a large number of defects and pinholes exit in the film, and moisture and oxygen cannot be completely blocked. Further, even if these problems are tried to be improved by increasing the thickness, internal stress  
10 of the protective film is increased with increase of the thickness, and the cathode 6 and the organic thin film layer 3 are damaged, so that there is a possibility in that emission luminance is reduced and the organic electroluminescent element is short-circuited.

[0021]

Further, the conventional sealing with the shield member which has been tried also  
15 has failed to reach the complete suppression of the growth of dark spots till now. An epoxy resin used for the bond of the electric insulating glass described in Japanese Published Patent Application No. H5-089959 described above and the substrate 1 has a transmitting property of moisture vapor of 3 to 5 (g/m<sup>2</sup>·24h/mm), and a polyimide resin has a transmitting property of moisture vapor of 2 (g/m<sup>2</sup>·24h/mm), whereby moisture intrusion  
20 from an adhesive portion cannot be completely suppressed.

[0022]

Thus, it has been impossible to suppress the growth of dark spots completely by bond with the protective film and the glass cap used for the conventional organic electroluminescent element.

[0023]

The present invention is to solve the above problem. It is a purpose to provide an organic electroluminescent element, a liquid crystal lighting system, a display device

having excellent durability and reliability for securing long-term characteristics, and a method for manufacturing the organic electroluminescent element.

[0024]

[Means for solving the Problems]

5           In order to solve the above project, an organic electroluminescent element, a liquid crystal lighting system, and a display device of the invention are provided with a substrate; a stacked structure including an anode, an organic thin film layer, and a cathode stacked over the substrate; a shield member provided over the substrate to cover an outer surface side of the stacked structure; and an adhesive member provided between the substrate and  
10   the shield member. It is a feature that the adhesive member bonds the substrate and the shield member. In accordance with this structure, an organic electroluminescent element having excellent durability and reliability for securing long-term characteristics and a display device using an organic electroluminescent element can be provided.

[0025]

15           A method for manufacturing an organic electroluminescent element of the invention includes a step of melting the adhesive member, and a step of bonding the substrate and the shield member using the melted adhesive member. In accordance with this structure, the organic electroluminescent element is locally heated, whereby bonding can be conducted without thermal destruction. Thus, an organic electroluminescent  
20   element with high reliability can be provided, and a method for manufacturing an organic electroluminescent element with excellent mass productivity can be provided.

[0026]

[Embodiment Mode of the Invention]

25           The invention described in the Claim 1 of the present invention is an organic electroluminescent element which includes a substrate, a stacked structure including an anode, an organic thin film layer, and a cathode stacked over the substrate, a shield member provided on the substrate to cover an outer surface side of the stacked structure, and an



adhesive member provided between the substrate and the shield member. The organic electroluminescent element has a function of suppressing deterioration in characteristics accompanied with oxidization, swelling, and the like of the anode, the organic thin film layer, and the cathode by reducing the intrusion amount of moisture and oxygen from an external side.

[0027]

The invention described in Claim 2 of the present invention is the organic electroluminescent element described in Claim 1, characterized in that the anode, the organic thin film layer, and the cathode are stacked in this order on the substrate. The organic electroluminescent element has a function of suppressing deterioration in characteristics accompanied with oxidation, swelling, and the like of the anode, the organic thin film layer, and the cathode by reducing the intrusion amount of moisture and oxygen from an external side.

[0028]

The invention described in Claim 3 of the present invention is the organic electroluminescent element described in Claim 1 or 2, characterized in that a part of or the entire anode is made of a carbon thin film. The organic electroluminescent element has a function of enhancing adhesion of a carbon thin film as the anode and the organic thin film layer.

[0029]

The invention described in Claim 4 of the present invention is the organic electroluminescent element described in Claim 1, characterized in that the stacked structure is formed by stacking the anode, a carbon thin film, the organic thin film layer, and the cathode in this order on the substrate. The organic electroluminescent element has a function of enhancing adhesion of the anode and the organic thin film layer through the carbon thin film.

[0030]

The invention described in Claim 5 of the present invention is the organic electroluminescent element described in Claim 1, characterized in that the anode, a carbon thin film, the organic thin film layer, and the cathode are stacked in this order on the substrate. The organic electroluminescent element has a function of enhancing adhesion of the anode and the organic thin film layer through the carbon thin film.

[0031]

The invention described in Claim 6 of the present invention is the organic electroluminescent element described in any one of Claims 1 to 5, characterized in that at least a part of the adhesive member bonds the substrate and the shield member. The organic electroluminescent element has a function of suppressing deterioration in characteristics accompanied with oxidation, swelling, and the like of the anode, the organic thin film layer, and the cathode by reducing the intrusion amount of moisture and oxygen from an external side.

[0032]

The invention described in Claim 7 of the present invention is the organic electroluminescent element described in any one of Claims 1 to 6, characterized in that the organic thin film layer emits light when voltage is applied to the anode and the cathode. The organic electroluminescent element has a function as a light-emitting layer.

[0033]

The invention described in Claim 8 of the present invention is the organic electroluminescent element described in any one of Claims 1 to 7, characterized in that the substrate is made of any one of a transparent substrate and a semi-transparent substrate. The organic electroluminescent element has a function as an element for a liquid crystal lighting system or a display device by conducting light emission to an external side.

[0034]

The invention described in Claim 9 of the present invention is the organic electroluminescent element described in any one of Claims 1 to 8, characterized in that the

adhesive member is made from any one of low-melting point glass, a low-melting solder, and liquid crystal polymer. The organic electroluminescent element has a function of bonding the substrate and the shield member at a low temperature without destruction of the organic thin film layer.

5 [0035]

The invention described in Claim 10 of the present invention is the organic electroluminescent element described in any one of Claims 1 to 9, characterized in that the adhesive member has a melting point of 500 °C or lower. The organic electroluminescent element has a function of bonding the substrate and the shield member at a low temperature without destruction of the organic thin film layer.

10

[0036]

The invention described in Claim 11 of the present invention is the organic electroluminescent element described in Claim 9, characterized in that the low-melting glass is made of any one of low-melting glass of a Pb-B-Sn-Si-Al-O compound, a Sn-Pb-O-F compound, a Pb-Sn-P-O-Cl compound, and a PbO-SnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> compound. The organic electroluminescent element has a function of bonding the substrate and the shield member at a low temperature without destruction of the organic thin film layer.

15

[0037]

The invention described in Claim 12 of the present invention is the organic electroluminescent element described in any one of Claims 1 to 11, characterized in that the shield member is formed from any one of electric insulating glass and stainless steel. The organic electroluminescent element has a function of suppressing deterioration in characteristics accompanied with oxidation, swelling, and the like of the anode, the organic thin film layer, and the cathode by reducing the intrusion amount of moisture and oxygen from an external side, and of preventing breakdown and corrosion of the organic electroluminescent element due to external force by mechanical strength and corrosion resistance thereof.

20

25

[0038]

The invention described in Claim 13 of the present invention is the organic electroluminescent element described in Claim 12, characterized in that the shield member has a cap shape. The organic electroluminescent element has a function of protecting the organic thin film layer from external force without destruction of the organic thin film layer by providing a space which houses the organic thin film layer.

[0039]

The invention described in Claim 14 of the present invention is the organic electroluminescent element described in any one of Claims 1 to 13, characterized in that a protective film is provided to cover the stacked structure between the stacked structure and the shield member. The organic electroluminescent element has a function of preventing oxidation, swelling, and the like of the anode, the organic thin film layer, and the cathode even when moisture and oxygen penetrate from an external side, of suppressing deterioration in characteristics accompanied therewith.

[0040]

The invention described in Claim 15 of the present invention is the organic electroluminescent element described in Claim 14, characterized in that the adhesive member is made of a low-melting solder; and the protective film is an electric insulating compound layer and electrically separates the anode and the cathode. The organic electroluminescent element has a function of reducing the intrusion amount of moisture and oxygen from an external side; of suppressing deterioration in characteristics accompanied with oxidation, swelling, and the like of the anode, the organic thin film layer, and the cathode even when moisture and oxygen penetrate from an external side; and of preventing the short circuit of the anode and the cathode by interposing a conductive solder therebetween.

[0041]

The invention described in Claim 16 of the present invention is the organic

electroluminescent element described in Claim 14, characterized in that a film thickness of the protective film is 3  $\mu\text{m}$  to 30  $\mu\text{m}$ . The organic electroluminescent element has a function of preventing oxidation, swelling, and the like of the anode, the organic thin film layer, and the cathode even when moisture and oxygen penetrate from an external side, and of suppressing deterioration in characteristics accompanied therewith.

[0042]

The invention described in Claim 17 of the present invention is the organic electroluminescent element described in Claim 14, characterized in that the protective film is a stacked film of at least two or more layers which have an insulating compound layer in the lowest layer and a metal layer in the top layer. The organic electroluminescent element has a function of preventing oxidation, swelling, and the like of the anode, the organic thin film layer, and the cathode even when moisture and oxygen penetrate from an external side, and of suppressing deterioration in characteristics accompanied therewith; and of conducting and heating heat by the metal layer in the top layer, so that deterioration in characteristics due to heat of the organic thin film layer can be reduced.

[0043]

The invention described in Claim 18 of the present invention is the organic electroluminescent element described in any one of Claims 1 to 17, characterized in that an electric insulating buffer layer is provided on an adhesive surface of at least one of the substrate and the shield member. The organic electroluminescent element has a function of enhancing adhesive strength between the substrate and the shield member by the electric insulating buffer layer; and of suppressing deterioration in characteristics accompanied with oxidation, swelling, and the like of the anode, the organic thin film layer, and the cathode by reducing the intrusion amount of moisture and oxygen from an external side.

[0044]

The invention described in Claim 19 of the present invention is the organic electroluminescent element described in Claim 18, characterized in that the electric

insulating buffer layer is any one of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{SiO}$ . The organic electroluminescent element has a function of enhancing adhesive strength between the substrate and the shield member by the electric insulating buffer layer; and of suppressing deterioration in characteristics accompanied with oxidation, swelling, and the like of the anode, the organic  
5 thin film layer, and the cathode by reducing the intrusion amount of moisture and oxygen from an external side.

[0045]

The invention described in Claim 20 of the present invention is the organic electroluminescent element described in any one of Claims 1 to 19, characterized in that the  
10 cathode is made of any one of an Al based alloy containing Mg, an Al based alloy containing Mg and Li, an Al based alloy containing Mn, and an Al based alloy containing Mn and Li. The organic electroluminescent element has a function of improving corrosion resistance of the cathode and of enhancing reliability.

[0046]

The invention described in Claim 21 of the present invention is an organic electroluminescent element component characterized by including the organic electroluminescent element described in any one of Claims 1 to 20, an electrode driver IC provided on the substrate in order to drive the anode and the cathode, and a leading line provided on the substrate in order to connect the electrode driver IC, which has a function  
20 as a component of a liquid crystal lighting system and a display device.

[0047]

The invention described in Claim 22 of the present invention is the organic electroluminescent element component described in Claim 21, characterized in that the leading line has a stacked structure; and conductivity of an upper layer is higher than that of  
25 a lower layer. The organic electroluminescent element component has a function of conducting voltage applied to the leading line effectively to the anode and the cathode, whereby the light-emitting layer can be driven.

[0048]

The invention described in Claim 23 of the present invention is the organic electroluminescent element component described in Claim 21 or 22, characterized in that the cathode has a stacked structure; and conductivity of an upper layer is higher than that of  
5 a lower layer. The organic electroluminescent element component has a function of conducting voltage applied to the cathode effectively to the light-emitting layer.

[0049]

The invention described in Claim 24 of the present invention is a liquid crystal lighting system characterized by including the organic electroluminescent element  
10 described in any one of Claims 1 to 20, means for driving the anode and the cathode, and a liquid crystal panel provided on a front side of the organic electroluminescent element, in which lighting is conducted by applying voltage to the organic electroluminescent element. The liquid crystal lighting system has a function of small deterioration in characteristics with time, and excellent reliability.

15 [0050]

The invention described in Claim 25 of the present invention is a display device characterized by including the organic electroluminescent element described in any one of Claims 1 to 20, means for driving the anode and the cathode, and a liquid crystal panel provided on a front side of the organic electroluminescent element, in which display  
20 function is performed by applying matrix voltage to the organic electroluminescent element. The display device has a function of small deterioration in characteristics with time, and excellent reliability.

[0051]

The invention described in Claim 26 of the present invention is a method for  
25 manufacturing an organic electroluminescent element characterized by including a step of forming a stacked structure by stacking an anode, an organic thin film layer, and a cathode on a substrate; a step of providing a shield member to cover an outer surface side of the

stacked structure through an adhesive member on the substrate; a step of melting the adhesive member; and a step of bonding the substrate and the shield member with the melted adhesive member. The method for manufacturing an organic electroluminescent element has a function of providing an organic electroluminescent element with small deterioration in characteristics with time and excellent reliability.

[0052]

The invention described in Claim 27 of the present invention is the method for manufacturing an organic electroluminescent element described in Claim 26, characterized in that the step of forming a stacked structure is a step of stacking an anode, a carbon thin film, an organic thin film layer, and a cathode on a substrate. The method for manufacturing an organic electroluminescent element has a function of suppressing deterioration in characteristics accompanied with oxidation, swelling, and the like of the anode, the organic thin film layer, and the cathode by reducing the intrusion amount of moisture and oxygen from an external side.

[0053]

The invention described in Claim 28 of the present invention is the method for manufacturing an organic electroluminescent element described in Claim 26 or 27, characterized in that the substrate is a transparent or semi-transparent substrate. The method for manufacturing an organic electroluminescent element has a function of conducting light emission to an external side, and of providing an element for a liquid crystal lighting system and a display device.

[0054]

The invention described in Claim 29 of the present invention is the method for manufacturing an organic electroluminescent element described in any one of Claims 26 to 28, characterized in that the adhesive member is made from any one of low-melting glass, a low-melting solder, and liquid crystal polymer. The method for manufacturing an organic electroluminescent element has a function of bonding the substrate and the shield member



at a low temperature without destruction of the organic thin film layer.

[0055]

The invention described in Claim 30 of the present invention is the method for manufacturing an organic electroluminescent element described in any one of Claims 26 to 29, characterized in that the step of melting an adhesive member is a step of melting the adhesive member using laser process or a step of melting the adhesive member using an ultrasonic wave. The method for manufacturing an organic electroluminescent element has a function of suppressing rise in temperature of the stacked structure because a bonding part of the substrate and the shield member is locally heated, whereby an organic electroluminescent element with an excellent light-emitting characteristic and excellent reliability can be provided by blocking moisture and oxygen from an external side.

[0056]

(Embodiment Mode 1)

Embodiment modes of the present invention are described below with drawings.

[0057]

FIG. 1 is a cross-sectional view of an essential part of an organic electroluminescent element in one embodiment mode of the invention.

[0058]

A substrate 1 is made of transparent or semi-transparent glass, PET (polyethylene terephthalate), polycarbonate, amorphous polyolefin, or the like. The substrate 1 may be also a flexible substrate 1 having flexibility in a thin film of such materials.

[0059]

An anode 2 is formed of ITO, ATO ( $\text{SnO}_2$  doped with Sb), AZO ( $\text{ZnO}$  doped with Al), and the like.

[0060]

An organic thin film layer 3 may be a single layer structure of a light-emitting layer 5 only; a two-layer structure of a hole transporting layer 4 and the light-emitting layer

5, or the light-emitting layer 5 and an electron transporting layer (not shown); or a three-layer structure of the hole transporting layer 4, the light-emitting layer 5, and the electron transporting layer. In the case of such a two-layer structure or three-layer structure, however, the hole transporting layer 4 and the anode 2, or the electron transporting layer and a cathode 6 are stacked so as to be contacted with each other.

[0061]

The light-emitting layer 5 is preferred to have a fluorescent characteristic in the visible region, being made of a fluorescent material of excellent film forming property, of which examples include, aside from Alq<sub>3</sub> and Be-benzoquinolinol (BeBq<sub>2</sub>),

2,5-bis(5,7-di-*t*-pentyl-2-benzoxazolyl)-1,3,4-thiadiazole,

4,4'-bis(5,7-benzyl-2-benzoxazolyl)stilbene,

4,4'-bis[5,7-di-(2-methyl-2-butyl)-2-benzoxazolyl]stilbene,

2,5-bis(5,7-di-*t*-benzyl-2-benzoxazolyl)thiophene,

2,5-bis([5- $\alpha$ , $\alpha$ -dimethylbenzyl]-2-benzoxazolyl)thiophene,

2,5-bis[5,7-di-(2-methyl-2-butyl)-2-benzoxazolyl]-3,4-diphenylthiophene,

2,5-bis(5-methyl-2-benzoxazolyl)thiophene, 4,4'-bis(2-benzoxazolyl)biphenyl,

5-methyl-2-[2-[4-(5-methyl-2-benzoxazolyl)phenyl]vinyl]benzoxazolyl,

2-[2-(4-chlorophenyl)vinyl]naphtho[1,2-d]oxazole, other benzoxazole system,

2,2'-(*p*-phenylenedivinylene)bisbenzothiazole, other benzothiazole system,

2-[2-[4-(2-benzimidazolyl)phenyl]vinyl]benzimidazole,

2-[2-(4-carboxyphenyl)vinyl]benzimidazole, other fluorescence brightener of other benzimidazole system, tris(8-quinolinol)aluminum, bis(8-quinolinol)magnesium,

bis(benzo[f]-8-quinolinol)zinc, bis(2-methyl-8-quinolinolate)aluminumoxide,

tris(8-quinolinol)indium, tris(5-methyl-8-quinolinol)aluminum, 8-quinolinol lithium,

tris(5-chloro-8-quinolinol)gallium, bis(5-chloro-8-quinolinol)calcium,

poly[zinc-bis(8-hydroxy-5-quinolinol)methane], other 8-hydroxy quinoline metal complex,

dilithium epindridion, other metal chelate oxide compound, 1,4-bis(2-methylstyryl)benzene,

1,4-(3-methylstyryl)benzene, 1,4-bis(4-methylstyryl)benzene, distyryl benzene,  
 1,4-bis(2-ethylstyryl)benzene, 1,4-bis(3-ethylstyryl)benzene,  
 1,4-bis(2-methylstyryl)2-methyl benzene, other styryl benzene compound,  
 2,5-bis(4-methylstyryl)pyrazine, 2,5-bis(4-ethylstyryl)pyrazine,  
 2,5-bis[2-(1-naphthyl)vinyl]pyrazine, 2,5-bis(4-methoxystyryl)pyrazine,  
 2,5-bis[2-(4-biphenyl)vinyl]pyrazine, 2,5-bis[2-(1-pyrenyl)vinyl]pyrazine, other distyl  
 pyrazine derivative, naphthalimide derivative, perylene derivative, oxadiazole derivative,  
 aldazine derivative, cyclopentane diene derivative, styryl amine derivative, coumarin  
 derivative, and aromatic dimethyldiene derivative. Further, anthracene, salicylate, pyrene,  
 coronen, and the like, may be also used.

[0062]

A material for the hole transporting layer 4 is preferably high in hole mobility,  
 transparent, and excellent in film forming property, which may include, aside from  
 triphenylamine derivative like TPD, porphin, tetraphenyl porphin copper, phthalocyanine,  
 copper phthalocyanine, titanium phthalocyanine oxide, other porphyrin compound,  
 1,1-bis{4-(di-*P*-trylamino)phenyl}cyclohexane, 4,4',4"-trimethyl triphenyl amine,  
*N,N,N,N*-tetrakis(*P*-tolyl)-*P*-phenylenediamine, 1-(*N,N*-di-*P*-tolylamino)naphthalene,  
 4,4'-bis(dimethylamino)-2,2'-dimethyl triphenyl methane,  
*N,N,N,N*-tetraphenyl-4,4'-diaminobiphenyl, *N,N*-diphenyl-*N,N*-di-*m*-tolyl-4,  
*N,N*-diphenyl-*N,N*-bis(3-methylphenyl)-1,1'-4,4'-diamine, 4'-diaminobiphenyl, *N*-phenyl  
 carbazole, other aromatic tertiary amine, 4-di-*P*-tolylamino stilbene,  
 4-(di-*P*-tolylamino)-4'-[4-(di-*P*-tolylamino)styryl]stilbene, other stilbene compound,  
 triazole derivative, oxadiazole derivative, imidazole derivative, polyaryl alkane derivative,  
 pyrazoline derivative, pyrazolone derivative, phenylene diamine derivative, aniline  
 derivative, amino substituent chalcone derivative, oxazole derivative, styryl anthracene  
 derivative, fluorenone derivative, pydrazone derivative, silazane derivative, polysilane  
 aniline copolymer, high polymer oligomer, styryl amine compound, aromatic dimethyldiene

compound, poly3-methyl thiophene, and other organic material. Also, a high polymer dispersion system of an organic material for hole transporting layer 4 of low molecular weight dispersed in high polymer of polycarbonate or the like may be used as the hole transporting layer 4.

5 [0063]

A material for the electron transporting layer includes 1,3-bis(4-*tert*-butyl phenyl-1,3,4-oxadiazolyl)phenylene (OXD-7), other dioxadiazole derivative, anthraquinone dimethane derivative, diphenyl quinone derivative, and others.

[0064]

10 The cathode 6 is composed of Al, In, Mg, Ti, another metal, a Mg-Ag alloy, a Mg-In alloy, other Mg alloy, an Al-Li alloy, an Al-Sr alloy, an Al-Ba alloy, other Al alloy, and others. In particular, the Al-Mg alloy or the Al-Li-Mg alloy which is one of the present invention is a metal with low work function and excellent corrosion resistance, which is particularly effective.

15 [0065]

Further, a conductive layer with high conductivity may be stacked over the cathode 6. At this time, the conductive layer is formed of any one kind of copper, silver, gold, aluminum, iron, nickel, molybdenum, and platinum, an alloy thereof, or an alloy containing these metals; and has a function in which electric resistance of the cathode is reduced, and variation in emission luminance due to difference in current values of each cathode can be prevented.

20

[0066]

As a protective film 7, an insulating compound layer is used, for example, GeO, SiO, SiO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, other oxide, AlN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, other nitride, PET, or other thermoplastic organic high polymer, and GeO is particularly preferred.

25

[0067]

It is one of the features of the invention that a shield member 8 of stainless steel,

glass, or the like is used and is bonded to the substrate 1 with an adhesive layer 9 of low-melting glass, a low-melting solder, liquid crystal polymer, or the like to seal the organic thin film EL element. Examples of the low-melting glass include Pb-B-Sn-Si-Al-O system T187 and Sn-P-Pb-O-F system low-melting glass, Pb-Sn-P-O-Cl  
5 system low-melting glass (L. Hu & Z. Jiamg Phys. Chem. Glasses 35 (1993) 38), and PbO-SnO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system low melting glass. As the low-melting solder, a solder whose melting point is 500 °C or less, and a tin-lead alloy, a tin-antimony alloy, a bismuth alloy, or the like is used. In particular, as a tin-lead alloy, Serasolza manufactured by Asahi Glass CO., LTD (No. 123, No. 143, No. 186, No. 224, No. 246) is preferably used.  
10 Furthermore, the shield member 8 and the substrate 1 on which the organic electroluminescent element is formed may be directly bonded with low melting glass, or in order to improve further the wettability with the low melting glass, for example, a buffer layer of SiO<sub>2</sub>, SiO or the like may be formed in at least one of substrate 1 and shield member 8.  
15 [0068]

As the adhesion between the shield member 8 and the substrate 1, nearly same effects are confirmed by using, aside from low-melting glass and low-melting solder, liquid crystal polymer having a far excellent moisture resistance as compared with an epoxy resin, a polyimide resin, and other high polymer adhesives. The liquid crystal polymer used in  
20 the invention is a rigid high polymer in a rod shape, mostly having a skeleton of aromatic polyester, but also amide bond or ether bond may be included. The detail is described in a feature article in "High Polymer", October 1994, edited by Japan Society of High Polymer.

---

The liquid crystal high polymer is hardly changed in structure when solidified, and is known for merits such as fast solidifying speed, small shrinkage, and high gas barrier  
25 performance, and is initially developed by Carborundum Company, Eastman Kodak Company, Hoechst Celanese Corporation and others, and is distributed by many manufacturers in the trade-names of Bectran, Rodran, Zider, etc. These products are,

however, only in the initial stage of application in injection molding, textile, and film, and nothing has been specifically studied for use in resin adhesive for sealing the organic electroluminescence as in the invention, and optimum method of use and effects could not be predicted. The inventors accumulated intensive studies, and obtained effects more than expected beyond the performance of the conventional resin when used as sealing resin of organic electroluminescence.

[0069]

The structure of the organic electroluminescent element manufactured by the invention is not particularly defined, and aside from the structure of anode 2/hole transporting layer 4/light-emitting layer 5/cathode 6 mentioned above, other structures are possible, for example, a single layer type element of anode 2/light-emitting layer 5/cathode 6, two-layer structure of anode 2/light-emitting layer 5/electron transporting layer/cathode 6, and three-layer structure of anode 2/hole transporting layer 4/light-emitting layer 5/electron transporting layer/cathode 6.

[0070]

The reliability may be further improved by controlling the film thickness of the insulating compound layer 7 as the protective film, in particular, by stacking a metal conductive film on the insulating compound layer 7.

[0071]

Next, a method for manufacturing an organic electroluminescent element of the invention is described below.

[0072]

First, by a known method, the anode 2 formed of ITO or the like, the hole transporting layer 4 formed of TPD or the like, the light-emitting layer 5 formed of Alq<sub>3</sub> or the like, and the cathode formed of an Al-Li alloy or the like are sequentially stacked on the substrate such as glass by a resistance heating deposition method, an ion beam sputtering method, or the like. The insulating compound layer 7 formed of GeO or the like may be

formed on the cathode 6.

[0073]

Next, as an adhesive step, the shield member 8 is bonded to the substrate 1 with the low-melting glass or the low-melting solder.

5 [0074]

A method using laser light or an ultrasonic wave is given as a method for bond of the shield member 8 with the low-melting glass or the low-melting solder.

[0075]

10 In the case of a method using laser light, after the shield member 8 to which the low-melting glass, the low-melting solder, or the liquid crystal polymer is attached is set at a predetermined portion on the substrate 1, the low-melting glass or low-melting solder portion or an adhesive portion of the shield member 8 or the substrate 1 is irradiated with laser light again, and the low-melting glass or the low-melting solder is melted, so that the substrate 1 and the shield member 8 are bonded with each other.

15 [0076]

In the case of a method using an ultrasonic soldering apparatus, first, the low-melting solder is melted by the ultrasonic soldering apparatus and attached to the adhesion portion of the shield member 8 and the substrate 1, and the shield member 8 is set at a predetermined portion on the substrate 1; thereafter, the low-melting solder portion is  
20 melted again by the ultrasonic soldering apparatus, so that the substrate 1 and the shield member 8 are bonded with each other.

[0077]

When the ultrasonic wave and laser light is used, a heating temperature can be suppressed to be low, and the adhesion portion can be limited locally as well as the  
25 substrate 1 and the shield member 8 can be bonded in extremely short time period, so that destruction of the organic electroluminescent element can be prevented.

[0078]

Next, a further specific structure of Embodiment Mode 1 is shown. First, in order to form a specified pattern shape on a glass substrate 1 on which an ITO film is formed entirely, the ITO film 2 (film thickness 160 nm) is etched by using hydrochloric acid. This substrate 1 is cleaned ultrasonically for 5 minutes with a detergent (Semico Clean, manufactured by Furuuchi Chemical Corporation), further cleaned ultrasonically for 10 minutes in purified water, and cleaned ultrasonically for 5 minutes in a solution of ammonia and hydrogen peroxide (1:1;5), finally cleaned ultrasonically for 5 minutes in purified water at a temperature of 70 °C, water is blown away by nitrogen blower, and then it is heated and dried at a temperature of 250 °C. Thus cleaned substrate 1 is set in a resistance heating deposition apparatus, the chamber is evacuated to a degree of vacuum of  $2 \times 10^{-6}$  Torr or less, and a hole transporting layer 4 of about 500 Å is formed by using TPD as an evaporation source. In succession, using Alq<sub>3</sub> as an evaporation source, a light-emitting layer 5 of about 750 Å is formed. The deposition speed is not particularly defined, but it was performed at 2 Å/s in both operations. Next, in the same vacuum layer, using an AlLi alloy containing 15 at % of Li as an evaporation source, a cathode 6 is formed in a film thickness of 2000 Å. Further, using GeO as an evaporation source, a protective layer 7 is formed in a film thickness of 3000 Å. The substrate 1 on which this element was formed was taken out of the vacuum chamber, and a shield member 8 was formed outside of the element in the following procedure. Using SUS303 (Fe-Cr-Ni alloy) as the shield member 8, first, low-melting glass was applied on the portion contacting with the substrate 1. The low melting glass was trade-name T187 manufactured by Iwaki Glass Co., Ltd., and after adjusting to the particle size of 300 meshes (43 μm or less), it was mixed with an organic binder having 1% of nitrocellulose blended in isoamyl acetate at a concentration ratio of 12 (low-melting glass) to 1 (organic binder) by weight, and the mixture was applied on the adhesion area by using a brush. After application, in order to vaporize the solvent in the organic binder, it was dried for about 10 minutes at a temperature of 110 °C. In succession, this seal material was heated for 15 minutes in an



electric furnace at 450 °C to melt the low-melting glass, and it was taken out, and is overlaid on the glass substrate 1 on which the element was formed, and sealing was completed. Incidentally, when bonding the glass substrate 1 and shield member 8, it was performed on a copper plate of high thermal conductivity so that the temperature of the element might not be elevated, and the temperature rise of the element was suppressed. In this way, an organic electroluminescent element bonded with the shield member 8 by low-melting glass was obtained.

[0079]

(Embodiment Mode 2)

First, in the same manner as in Embodiment Mode 1, an organic electroluminescent element is manufactured up to the process before bonding of the shield member 8. Then, low-melting glass of Sn-P-Pb-O-F system (Shoei Chemical Industries) ground to powder of 10 µm or less is mixed with methyl alcohol at a concentration ratio of 1:1 by weight to form a paste, which is applied on a white sheet glass of 1 mm in thickness manufactured by HOYA Corporation to be used as the shield member 8. In this white sheet glass, the portion confronting the forming portion of an organic electroluminescent element was drilled by 0.3 mm by a sand blasting method. This can prevent breakage due to contact of the shield glass with the organic electroluminescence element. Instead of a sand blasting method, a honing method may be also employed. Next, in order to vaporize the organic solvent, after once drying for 10 minutes at 100 °C, it is then heated for 10 minutes in an electric furnace at 300 °C, and taken out and overlaid and bonded to the glass substrate 1 on which the element is formed. By this method, the organic electroluminescent element using glass in the shield member 8 can be completed. The melting point of the low-melting glass used herein is 270 °C, but glass of any arbitrary melting point may be obtained by adjusting the composition.

[0080]

(Embodiment mode 3)

FIG. 6 is a structural view showing a manufacturing method in which the adhesive layer is bonded using a laser. This embodiment mode shows an example of weld using a YAG laser. After forming the element in the same manner as in Embodiment Mode 1, a low-melting glass 9 such as Sn-P-Pb-O-F system or the like is applied on a white sheet glass as a shield member 8 in the same manner as shown in Embodiment Mode 1. The light emitted from a YAG laser 13 (model ML-2330A manufactured by Miyachi Technos Corporation) is refracted by a reflection mirror 14 and entered into a lens 15. The light condensed by the lens 15 is applied from outside the shield member 8 while moving the element by an X-Y table, and the low-melting glass is melted and bonded. In the case of bonding the adhesive layer with a laser, an adhesive surface between the substrate and the shield member is necessary to be heated up to an equivalent temperature with a melting point of the adhesive member, while the organic thin film layer is easily damaged due to heat. According to the present invention, this adhesive surface can be locally heated, whereby the substrate and the shield member can be surly bonded without destruction of the organic thin film layer. The inventors found that when the melting point of the adhesive member and an operation temperature as a local temperature are 500 °C or less, the substrate and the shield member can be bonded without damaging an organic thin film layer used in this embodiment mode.

[0081]

In this embodiment, an example of using a YAG laser is presented, but other CO<sub>2</sub> laser or excimer laser may be also used. What is important is that the wavelength of each laser induces absorption with the shield substrate 1 or the low-melting glass to melt the low-melting glass, and the material for the substrate 1, shield member 8, low-melting glass, and laser may be selected. For example, when the low-melting glass absorbs the laser wavelength, the low-melting glass itself is melted, and when the shield member 8 absorbs the laser wavelength, the shield member 8 is warmed, and its heat is transmitted to the low-melting glass to be melted, or when the substrate 1 on which the element is formed

absorbs the laser wavelength, it is warmed, and its heat is transmitted to the low-melting glass to be melted. Therefore, there is no particular limitation among the laser, low-melting glass, substrate 1, and shield member 8.

[0082]

5 (Embodiment Mode 4)

After forming an ITO film of 160 nm in film thickness on a glass substrate 1 by a sputtering method, a resist material (OFPR-800 manufactured by Tokyo Oka Co., Ltd) was applied on the ITO film by a spin coating method, and a resist film of 10  $\mu\text{m}$  in thickness was formed, and the resist film was patterned to a specified shape by masking, exposing  
10 and developing. This glass substrate 1 was immersed in 50% hydrochloric acid at 60 °C, and the ITO film in the portion free from the resist film was etched, and then the resist film was also removed, thereby obtaining a glass substrate 1 on which an anode 2 made of an ITO film of specified pattern was formed.

[0083]

15 This glass substrate 1 was cleaned ultrasonically for 5 minutes with a detergent (Semico Clean, manufactured by Furuuchi Chemical Corporation), cleaned ultrasonically for 10 minutes in purified water, cleaned ultrasonically for 5 minutes in a solution of 1 part (by volume) of ammonia water containing 1 part of hydrogen peroxide water and 5 parts of water, and cleaned ultrasonically for 5 minutes in purified water at 70 °C, sequentially, and  
20 moisture deposited on the glass substrate 1 was removed by nitrogen blower, and it was heated at 250 °C and dried.

[0084]

On the anode 2 side surface of the dried glass substrate 1, TPD was formed in a film thickness of about 50 nm as a hole transporting layer 4 in a resistance heating  
25 deposition apparatus evacuated to a degree of vacuum of  $2 \times 10^{-6}$  Torr or less.

[0085]

Next, similarly in the resistance heating deposition apparatus,  $\text{Alq}_3$  was formed in

a film thickness of about 75 nm as a light-emitting layer 5 on the hole transporting layer 4. The deposition speed of both TPD and Alq<sub>3</sub> was 0.2 nm/s.

[0086]

Also in the resistance heating deposition apparatus, a cathode 6 was formed in a film thickness of 200 nm on the light-emitting layer 5, using an Al-Li alloy containing 15 at % of Li as an evaporation source.

[0087]

In the resistance heating deposition apparatus, an insulating compound layer 7 was formed in a film thickness of about 3 μm on the cathode 6, using GeO as an evaporation source.

[0088]

The glass substrate 1 on which the insulating compound layer 7 was formed was taken out of the deposition apparatus, and in the adhesive portion of the shield member 8 made of white sheet glass (1 mm thick, manufactured by HOYA Corporation) with the glass substrate 1, a low-melting solder (Serasolza No. 123, manufactured by Asahi Glass Co., Ltd) was applied by using an ultrasonic soldering apparatus (Sun Bonder USM-IV, manufactured by Asahi Glass Co., Ltd) in the condition of frequency of 50 kHz and heating temperature of 150 °C. After that, the shield member 8 is set on the glass substrate 1, the low-melting solder deposited on the white sheet glass was melted again by the ultrasonic soldering apparatus in the condition of frequency of 50 kHz, heating temperature of 150 °C, and vibrating time of 20 to 30 seconds, and then the glass substrate 1 and shield member 8 were bonded tightly.

[0089]

According to the above method, an organic electroluminescent element was manufactured, which was presented as Embodiment Mode 4.

[0090]

(Embodiment Mode 5)

Same as in Embodiment Mode 1, a glass substrate 1 was manufactured by stacking an anode 2 made of an ITO film, a hole transporting layer 4 made of TPD, a light-emitting layer 5 made of Alq<sub>3</sub>, a cathode 6 made of an Al-Li alloy, and an insulating compound layer 7 made of GeO thereon.

5 [0091]

The glass substrate 1 on which the insulating compound layer 7 was formed was taken out of the deposition apparatus, and in the adhesive portion of a shield member 8 made of white sheet glass (1 mm thick, manufactured by HOYA Corporation) forming a depression with depth of 0.3 mm in the central part by a sand blasting method, with the glass substrate 1, a low-melting solder (Serasolza No. 246, manufactured by Asahi Glass Co., Ltd) was applied by using an ultrasonic soldering apparatus (Sun Bonder USM-IV, manufactured by Asahi Glass Co., Ltd), in the conditions of frequency of 50 kHz and heating temperature of 250 °C. After that, the shield member 8 was fixed on the glass substrate 1, and the low-melting solder deposited on the white sheet glass was irradiated with laser light by using a YAG laser irradiation apparatus (ML-2330A, manufactured by Miyachi Technos Corporation) to melt the low-melting solder, and then the glass substrate 1 and the shield member 8 were bonded.

15 [0092]

According to the above method, an organic electroluminescent element same as in Embodiment Mode 1 was manufactured, which was presented as Embodiment Mode 5.

20 [0093]

(Comparative Example 1)

In order to confirm the effect of the organic electroluminescence elements of the invention presented in Embodiment Modes 1, 2, 3, 4, 5, a conventional organic electroluminescent element was manufactured by using an epoxy resin in adhesion between the shield member 8 and glass substrate 1, and growth of dark spots was compared. The epoxy resin used in the conventional organic electroluminescent element was composed of

ECR-7125 used as main agent and ECH-7125 as hardener (both manufactured by Sumitomo Bakelite Co., Ltd), blended at a ratio of 10:6, which was cured for 12 hours at 50 °C. The shield member 8 was the same white sheet glass manufactured by HOYA Corporation as used in Embodiment Mode 1. The organic electroluminescent element for comparison was same in all of the material, composition, and film forming condition, except for the resin used for adhesion. These three elements were stored in an environmental cell at 60 °C and 95%, and growth of dark spots was observed.

[0094]

In order to investigate changes with time of dark spots in three organic electroluminescence elements of Embodiment Modes 1 and 2 and Comparative Example 1, each was stored in a thermostatic cell controlled at 60 °C and 95% of humidity, and the mean diameter of dark spot was microscopically observed at specific time intervals. The result is explained by referring to FIG. 7. FIG. 7 is a relation diagram of storage time and growth of the dark spots in embodiment modes of the invention. As clear from FIG. 7, in the examples of the invention using low-melting glass in adhesion of the shield member 8, growth of dark spots was notably suppressed as compared with the conventional organic electroluminescent element using an epoxy resin in adhesion. According to the invention using low-melting glass as adhesive, a longer life time of organic electroluminescent element may be achieved.

[0095]

The organic electroluminescent element is not highly resistant to heat, and hence the low-melting glass used for adhesion is required to be melted at low temperature. Accordingly, the working temperature for melting the glass is preferred to be 500 °C or less owing to the characteristic of the organic electroluminescence element. However, the material is not particularly defined, and any material may be used as far as the moisture resistance is better than that of organic resin.

[0096]

In order to investigate changes with time of dark spots in three organic electroluminescence elements of Embodiment Modes 4 and 5 and Comparative Example 1, each was stored in a thermostatic cell controlled at 60 °C and 95% of humidity, and the mean diameter of dark spot was microscopically observed at specific time intervals. The result is shown in FIG. 8.

[0097]

FIG. 8 is a relation diagram of storage time and mean diameter of dark spots. As clear from FIG. 8, in the organic electroluminescent element of Comparative Example 1, the mean diameter of dark spots increases along with the passing of the storage time, whereas in the organic electroluminescence elements of Embodiment Modes 4 and 5, notable changes in mean diameter of dark spots were not recognized in spite of very severe environments of 60 °C and humidity of 95% for the organic electroluminescence element, and it was found that growth of dark spots was prevented. In particular, in the organic electroluminescent element of Embodiment 1, it was clear that growth of dark spots was prevented nearly perfectly.

[0098]

(Embodiment Mode 6)

FIG. 2 is a cross-sectional view of an essential part of an organic electroluminescent element in one embodiment mode of the invention.

[0099]

In FIG. 2, reference numeral 7 denotes a protective film; 7a, a lowest layer; 7b, an upper layer; 8, a glass cap; and 9, an adhesive layer. A substrate 1, an anode 2, an organic thin film layer 3, a hole transporting layer 4, a light-emitting layer 5, and a cathode 6 are similar to the mentioned above.

[0100]

The organic electroluminescent element in this embodiment mode is different from that of Embodiment Mode 1 as follows: the protective film 8 formed on the substrate 1 is

formed of a stacked film having at least two or more layers which is provided with the lowest layer 7a made of an insulating compound and the upper layer 7b formed on the lowest layer 7a; the glass cap 8 that is bonded with the adhesive material 9 is provided on the substrate 1; and outer surfaces of at least the organic thin film layer 3 and the cathode 6 are sealed with the protective film 7 and the glass cap 8, whereby intrusion of moisture and oxygen into the organic thin film layer 3 and the cathode 6 are completely blocked.

[0101]

Operation of the organic electroluminescent element in this embodiment mode having the above structure is similar to the conventional example; therefore, description is omitted.

[0102]

According to this embodiment mode described above, intrusion of moisture and oxygen into the cathode 6 and the organic thin film layer 3 is completely blocked by the protective film made of a stacked film of at least two or more layers, which has an insulating compound layer 7 in the lowest layer, and the glass cap, whereby growth of dark spots in the light-emitting layer 5 can be suppressed.

[0103]

Further, the glass cap can prevent damage of the protective film, the cathode 6, the organic thin film layer 3, and the anode 2 due to external factor.

[0104]

In this embodiment mode, if the protective film has a two-layer structure of an insulating compound layer 7a and a metal film formed on the insulating compound layer 7a, the protective film can be formed easily, and decay in emission luminance with time can be prevented further effectively.

[0105]

Although this embodiment mode describes the case in which the organic thin film layer 3 has a two-layer structure of the hole transporting layer 4 and the light-emitting layer



5, the structure is not particularly limited to this as mentioned.

[0106]

The structure in Embodiment Mode 6 is specifically described. Two organic electroluminescent elements were manufactured in which the anode 2 made of an ITO film, the hole transporting layer 4 made of TPD, the light-emitting layer 5 made of Alq<sub>3</sub>, and the cathode 6 made of an Al-Li alloy are stacked on the glass substrate 1, similarly to the example of the above embodiment mode.

[0107]

As one of these, an organic electroluminescent element in a state before the shield member 8 is bonded was manufactured, in which a protective film made of a GeO film in a film thickness of 3  $\mu\text{m}$  is formed by an ion beam sputtering method so as to seal at least the organic thin film layer 3 composed of the hole transporting layer 4 and the light-emitting layer 5 and the cathode 6 on the substrate 1. This is presented as Embodiment Mode 6.

[0108]

Note that the GeO film was formed by a resistance heating deposition method because GeO and Ag can be deposited successively in the same deposition apparatus, and intrusion or attachment of dust to the protective film during deposition can be prevented. As a formation method of a GeO film, generally, an ion beam sputtering method can reduce internal stress more greatly than a resistance heating deposition method.

[0109]

(Embodiment Mode 7)

Same as in Embodiment Mode 6, an organic electroluminescent element in a state before a shield member 8 is bonded was manufactured, in which a GeO film is formed in a film thickness of 1  $\mu\text{m}$  on a glass substrate 1 by a resistance heating deposition method so as to seal at least an organic thin film layer 3 composed of a hole transporting layer 4 and a light-emitting layer 5 and a cathode 6, and an Ag film is formed in a film thickness of 2  $\mu\text{m}$  on this GeO film by a resistance heating deposition method. This is presented as

Embodiment Mode 7.

[0110]

Two kinds of organic electroluminescent elements were manufactured by forming the shield member by a similar method in that of Embodiment Mode 2.

5 [0111]

In the obtained two kinds of organic electroluminescent elements by the above method, a continuous emission test was conducted by supplying a constant current of 15 mA/cm<sup>2</sup> between the anode 2 and the cathode 6, so that change in emission luminance with respect to emission time was examined. A result thereof is described with reference to

10 FIG. 9.

[0112]

FIG. 9 is a relation diagram of emission time and relative luminance in the continuous emission test. In FIG. 9, the relative luminance refers to the emission luminance expressed as a relative value at each light emission time in terms of light emission luminance of 1 upon start of continuous light emission test. As shown in FIG. 9, although Embodiment Mode 6 forms the protective film in a single layer of GeO film 3 μm in the protective film, it was clear that decay in emission luminance with time is smaller in Embodiment Mode 7 having the protective film composed in two-layer structure of the GeO film and the Ag film.

20 [0113]

As the reason of such difference in characteristic, relation of thermal conductivity of the GeO film and the Ag film is estimated as one factor. That is, the film composed of oxide or nitride is generally large in the internal stress as compared with metal film, and hence inferior in thermal conductivity. Therefore, as compared with Embodiment Mode 6, Embodiment Mode 7 is superior in thermal conductivity of protective film, and the heat generated by light emission is considered to be released smoothly outside through the protective film. In the organic electroluminescent element, if release of heat caused by

25

light emission is poor, the organic thin film layer 3 is likely to deteriorate. Considering from such relation, it is estimated that decay in emission luminance with time is smaller in Embodiment Mode 7.

[0114]

In accordance with the above result, as the protective film 7, the luminous characteristic is excellent in the stacked structure of the lowest layer 7a that is an insulating compound layer made of oxide or nitride and the upper layer 7b made of a metal film, rather than a single layer of oxide or nitride. Furthermore, since the metal is superior in film forming property to the oxide or nitride, by defining the total film thickness of the protective film 7 in a range of 3  $\mu\text{m}$  to 30  $\mu\text{m}$ , in the structure comprising the insulating compound layer 7a formed in the lowest layer and the metal film 7b formed on the insulating compound layer 7, even when adhesiveness with the low-melting glass 9 is insufficient, growth of dark spots can be completely suppressed, and the organic electroluminescent element small in reducing of emission luminance can be realized.

[0115]

(Embodiment Mode 8)

Same as in the preceding example, an organic electroluminescent element was manufactured by stacking an anode 2 made of an ITO film, a hole transporting layer 4 made of TPD, a light-emitting layer 5 made of  $\text{Alq}_3$ , and a cathode 6 made of an Al-Li alloy on a glass substrate 1.

[0116]

On this glass substrate 1, a  $\text{GeO}$  film was formed in a film thickness of 1  $\mu\text{m}$  as a protective film on the cathode 6 in a resistance heating deposition apparatus so as to seal at least the organic thin film layer 3 composed of the hole transporting layer 4 and the light-emitting layer 5 and the cathode 6, and an Ag film was continuously formed in a film thickness of 14  $\mu\text{m}$ .

[0117]

On the glass substrate 1 thus on which the protective film is formed, a glass cap of 1 mm thick formed from white sheet glass that has a depression with depth of 0.3 mm in the central part by a sand blasting method was cured to be bonded by being irradiated with 1 joule of ultraviolet ray, using an UV resin (Wardlock No. 856, manufactured by Kyoritsu Chemical Industries) as an adhesive, and an organic electroluminescent element as shown in FIG. 2 was obtained.

[0118]

This organic electroluminescent element was kept in a thermostatic cell controlled at 85 °C and humidity of 85%, and changes of shape of dark spots along with passing of the storage time were observed. In order to observe the change in shapes of dark spots with time, by taking out the organic electroluminescent element from the thermostatic cell every predetermined time and by making the organic electroluminescent element emit light in the same manner as in Embodiment Modes 6 and 7, the diameter of each dark spot was measured by microscopic observation, and the mean was calculated.

[0119]

(Comparative Example 2)

By way of comparison, an organic electroluminescent element was manufactured in the same manner as in Embodiment Mode 8 except that an Ag film was formed as the protective film, and this was presented as Comparative Example 2.

[0120]

The organic electroluminescence elements of Embodiment Mode 8 and Comparative Example 2 were kept in a thermostatic cell controlled at 85 °C and humidity of 90%, and changes of shape of dark spots with passing of the storage time were observed. To observe the changes of shape of dark spots with time, same as in the above method, the mean diameter of dark spots after passing a specific stand time was determined. The result is described with reference to FIG. 10.

[0121]

FIG. 10 is a relation diagram of storage time and mean diameters of dark spots in the storage test of the organic electroluminescence elements of Embodiment Mode 8 and Comparative Example 2. As shown in the diagram, in the extremely severe environments of 85 °C and humidity of 85% for the organic electroluminescent element, which is more difficult than in the evaluation condition in Embodiment Modes 6 and 7, it was cleared that growth of dark spots was hardly noted.

[0122]

As shown in this diagram, in the organic electroluminescent element of Embodiment Mode 8, as compared with Comparative Example 2, it was clear that the growth of dark spots was suppressed from the beginning of storage test.

[0123]

Thus, as compared with the conventional one using a protective film composed of oxide only, it was proved that growth of dark spots could be suppressed in this embodiment by using the protective film of stacked structure composed of an insulating compound layer 7 such as oxide formed in the lowest layer and a metal film formed on the insulating compound layer 7 and by bonding a shield material with low-melting glass.

[0124]

(Embodiment Mode 9)

FIG. 3 is a cross-sectional view of an essential part of an organic electroluminescent element in one embodiment mode of the present invention.

[0125]

In FIG. 3, reference numeral 10 denotes a carbon thin film, and a substrate 1, an anode 2, an organic thin film layer 3, a hole transporting layer 4, a light-emitting layer 5, a cathode 6, a protective layer 7, a shield member 8, and an adhesive layer 9 are same as mentioned above; therefore, the same reference numerals are used, and the description is omitted.

[0126]

An organic electroluminescent element of this embodiment mode is different from the conventional example in that the carbon thin film 10 is formed on an upper surface of the anode 2, and the anode 2 and the organic thin film layer 3 are bonded through the carbon thin film 10.

5 [0127]

Since the carbon thin film 10 has lower work function than the mentioned anode, the energy gap with the organic thin film layer 3 is small, and a hole injecting property is improved, whereby luminance efficiency is increased. Further, the carbon thin film 10 has adhesiveness with the organic thin film 3 is more favorable as compared with that of the mentioned anode 2; therefore, it has superiority in uniform light-emitting characteristic and stability.

[0128]

Here, the carbon thin film is a thin film composed of carbon and, for example, formed by a sputtering method using carbon. Although the carbon target is not particularly defined, isotropic graphite, anisotropic graphite, carbon in glass form, or the like can be used, and particularly, isotropic graphite with high purity is suitable.

15 [0129]

When the carbon thin film is formed by a sputtering method, reactive sputtering is conducted in an atmosphere of mixed gas containing nitrogen or hydrogen and argon in order to control electric resistance.

20 [0130]

In a general thin film formation technique such as a sputtering method, a thin film with a film thickness of 50 angstrom or less has an island-shaped structure in film quality, so that a uniform film quality cannot be obtained. Therefore, electric resistance is increased in the film with a film thickness of 50 angstrom or less, and thus, current does not flow and light is not emitted.

25 [0131]

On the other hand, in a film with a film thickness of 1000 angstrom or more, the carbon thin film 10 becomes blackish, and accordingly, transmittance of EL light from the glass face is reduced.

[0132]

5 Here, blackness of the carbon thin film 10, that is, light absorption is effective for contrast up, and in considering the electric resistance, transmittance, and contrast, 50 angstrom to 500 angstrom is most suitable.

[0133]

10 Although FIG. 3 shows only a case of forming only the carbon thin film on the anode, the anode may be a single carbon thin film.

[0134]

Next, a specific structure of Embodiment Mode 9 is shown. Commercially available glass substrate with ITO (P110E-H-PX, manufactured by Nippon Sheet Glass CO., LTD) was etched with aqua regia so that the ITO was patterned into the desired pattern.

15 After that, the glass substrate was cleaned ultrasonically with latency(sic) (white 7-L, manufactured by UI kasei Co., Ltd.) for one hour, successively, cleaned ultrasonically with ion-exchange water for one hour, cleaned ultrasonically with acetone for 30 minutes, and cleaned ultrasonically with ethanol for one hour. Then, it was immersed in boiling ethanol for 5 minutes and dried naturally. The substrate that had been cleaned was set in a

20 substrate holder in a DC magnetron sputtering apparatus (730H, manufactured by Anelva Corporation), and the chamber was evacuated to the degree of vacuum of  $8 \times 10^{-7}$  Torr. After that, the carbon was sputtered to be deposited using a carbon target manufactured by Toyo Soda Manufacturing Co., Ltd. in pressure of nitrogen-argon mixed gas (nitrogen: 2.5 %)

25 of 3m Torr at a substrate temperature of 150 °C. At this time, depending on sputtering time, three types of carbon films: two carbon films with a film thickness of 50 angstrom; two carbon films with a film thickness of 100 angstrom; and two carbon films with a film thickness of 500 angstrom, were each manufactured.

[0135]

The substrate thereof is taken out of the chamber and set in a resistance heating deposition apparatus, and the chamber is evacuated to the degree of vacuum of  $2 \times 10^{-6}$  Torr or less. After that, the hole transporting layer 4 with about 500 Å is formed using TPD as an evaporation source. Successively, the light-emitting layer 5 with about 750 Å is formed using  $\text{Alq}_3$  as an evaporation source. Although the speed of deposition is not particularly limited, both deposition were performed at speed of 2Å/s at this time. Next, the cathode 6 with a film thickness of 200 Å is formed using an AlLi alloy containing Li at 15 at % as an evaporation source in the same vacuum layer. Then, the substrate 1 on which this element was formed was taken out of the vacuum chamber, and in each one of the three kinds of substrates, the shield member 8 was formed in the external side of the element by the following way.

[0136]

In an adhesive portion between the shield member 8 made from white sheet glass (thickness of 1 mm, manufactured by HOYA Corporation) and the glass substrate 1, a low-melting solder (Serasolza No. 123, manufactured by Asahi Glass CO., LTD) was attached in the conditions of frequency of 50 kHz and a heating temperature of 150 °C, using an ultrasonic soldering apparatus (Sun Bonder USM-IV, manufactured by Asahi Glass Co., Ltd). After that, the shield member 8 was fixed to the glass substrate 1, and the low-melting solder that had been attached to the white sheet glass was melted again in the conditions of frequency of 50 kHz, a heating temperature of 150 °C, and vibration added time of 20 to 30 seconds, using the ultrasonic soldering apparatus, so that the glass substrate 1 and the shield member 8 were bonded.

[0137]

By the above method, an organic electroluminescent element was manufactured, and this was presented as Embodiment Mode 9.

[0138]



Next, three kinds of organic electroluminescent elements in each of which the shield member 8 was formed were kept in environment at 60 °C and 90 % RH, and increase in portions where light is not emitted was observed.

[0139]

5 (Comparative Example 3)

An organic electroluminescent element, although it is similar to Embodiment Mode 9, in which a carbon film is not formed was manufactured for comparison, and this was presented as Comparative Example 3.

[0140]

- 10 The organic electroluminescent elements of Embodiment Mode 9 and Comparative Example 3 were kept in environment at 60 °C and 90 % RH for 100 hours, and a state of increase in portions where light is not emitted from the initial state was observed. The result is shown in (Table 1).

[0141]

15 [Table 1]

	Carbon thickness	Initial emission (apply of 10 V)		After passing 100 hours at 60 °C and 90 % RH	
		Luminance variation	portions where light is not emitted	Luminance variation	portions where light is not emitted
Embodiment Mode 9	50 Å	±3 %	20 or less	±3 %	20 or less
	100 Å	±3 %	20 or less	±3 %	20 or less
	500 Å	±2 %	20 or less	±2 %	20 or less

Comparative Example 3	0 Å	±5 %	30 to 50	±5 %	30 to 50
--------------------------	-----	------	----------	------	----------

[0142]

As shown in (Table 1), the organic electroluminescent element of Embodiment Mode 9 of the invention has luminance variation in the initial state of  $\pm 3$  % or less and 20 or less portions where light is not emitted, whereas Comparative example 3 has luminance variation of  $\pm 5$  % and 30 to 50 portions where light is not emitted. Both of them were almost not changed from the initial emission state even after being stored in environment at 60 °C and 90 % RH for 100 hours.

[0143]

In other words, adhesiveness between the anode and the organic thin film layer is increased by formation of the carbon film, and difference is generated in the luminance variation and the portions where light is not emitted as compared with the case where the carbon film is not formed in the initial emission state.

[0144]

(Embodiment Mode 10)

An organic electroluminescent element was manufactured by a similar method to that of Embodiment Mode 1 except that a cathode is composed of 83 at% Al, 15 at% Li, and 2 at% Mg, and this was presented as Embodiment Mode 10. An initial light-emitting characteristic of the organic electroluminescent element and a mean diameter of a dark spot when being stored in environment at 40 °C and 90 % RH were observed.

[0145]

(Comparative Example 4)

An organic electroluminescent element was manufactured for comparison in the similar conditions to those of Embodiment Mode 10 except that the cathode is composed of 85 at% Al and 15 at% Li, and thus, this was presented as Comparative Example 4.

[0146]

(Comparative Example 5)

Furthermore, an organic electroluminescent element was manufactured in the similar conditions to those of Embodiment Mode 10 except that the cathode is composed of 83 at% Al, 15 at% Li, and 2 at% Zn, and this was presented as Comparative Example 5.

[0147]

Similar to Embodiment Mode 10, an initial light-emitting characteristic and a mean diameter of dark spot when being stored in the environment at 40 °C and 90 % RH were observed. The result is shown in FIGS. 13 and 14.

[0148]

FIG. 13 is a relation diagram between luminance and voltage in this embodiment mode of the invention, and FIG. 14 is a relation diagram between storage time and growth of dark spots in this embodiment mode of the invention.

[0149]

It is clear from FIG. 13 that the luminance characteristic in Embodiment Mode 10 using an AlLiMg alloy for the cathode 6 is improved as compared with the organic electroluminescent element of Comparative Example 4 using an AlLi alloy for the cathode 6 and the organic electroluminescent element of Comparative Example 5 using an AlLiZn alloy for the cathode 6, whereas in the organic thin EL element of Comparative Example 5 using the cathode 6 in which Zn is added to the AlLi alloy, it seems that the luminance characteristic is reduced, and applied voltage of 2 to 3 V to Examples is seemed to be increased. This is considered that in a case of adding Mg to the AlLi alloy in the cathode 6, the work function is not increased, so that the luminance characteristic is hardly influenced; however, in a case of adding Zn, the work function is increased, so that the voltage is increased. In practice, work functions of the cathodes 6 having composition in Embodiment Mode 10, Comparative Example 4, and Comparative Example 5 were measured using AC-1 (manufactured by Riken Keiki Co., Ltd.). The respective work

functions were 3.6 eV, 3.65 eV, and 3.8 eV, and it is considered that this difference indicates difference of voltage-luminance characteristics shown in FIG. X.

[0150]

However, as seen from FIG. 14 that a mean diameter of dark spot when being  
 5 stored in the environment at 40 °C and 90 % RH had little difference among the organic electroluminescent elements of Embodiment Mode 10, Comparative Example 4, and Comparative Example 5. That is, the organic electroluminescent element of Embodiment Mode 10 has superiority in a light-emitting characteristic and storage stability.

[0151]

10 (Embodiment Mode 11)

FIG. 4 is a cross-sectional view of an essential part of an organic electroluminescent element in one embodiment mode of the invention, and FIG. 5 is a plan view of an organic electroluminescent element in one embodiment mode of the invention.

[0152]

15 In FIGS. 4 and 5, reference numeral 11 denotes an electrode driver line IC and reference numeral 12 denotes a lead line. A substrate 1, an anode 2, an organic thin film layer 3, a hole transporting layer 4, a light-emitting layer 5, a cathode 6, a protective layer 7, a shield member 8, and an adhesive layer 9 are the same as the mentioned ones; therefore, the same reference numerals are used, and description thereof is omitted.

20 [0153]

In **FIG. 7 (sic)**, the organic thin film layer 3 is formed on the substrate 1 on which the anode 2 is formed, and the hole transporting layer 4, the light-emitting layer 5, and the cathode 6 are stacked on the organic thin film layer 3. The lead line 12 having a two-layer structure that is formed of a base layer and a conductive layer on the base layer is provided  
 25 on the substrate 1 so as to connect the anode 2 or the cathode 6 with the electrode driver IC 11. A conductive layer material on the lead line is any one of copper, silver, gold, aluminum, iron, nickel, molybdenum, and platinum; an alloy thereof; or an alloy containing

these metals, which has a function of extremely reducing electric resistance of the lead line.  
[0154]

In accordance with this embodiment mode as described, the lead line is formed to have a two-layer structure that is formed of a base layer and a conductive layer formed on the base film, which has higher conductivity than the base layer, whereby resistance of the lead line is reduced, and the organic thin film electroluminescent element can be prevented from varying in emission luminance due to difference of ohmic loss in the lead line.  
[0155]

Although the anode 2 and the cathode 6 are formed in liner shapes perpendicular to each other in Embodiment mode 11, it is not particularly restricted to this shape.  
[0156]

After forming an ITO thin film of 0.16  $\mu\text{m}$  in film thickness on the glass substrate by a sputtering method, a resist material (OFPR-800 manufactured by Tokyo Oka Co., Ltd) was applied on the ITO film by a spin coating method to form a resist film of 10  $\mu\text{m}$  in thickness, and the resist film on the ITO film was patterned to a specified shape by masking, exposing and developing. This glass substrate was immersed in 50% hydrochloric acid at 60 °C, and the ITO film in the portion free from resist film was etched, and then the resist film was also removed, thereby obtaining a glass substrate on which the anode made of the ITO film and a base layer of the lead line were formed. A resist material (OFPR-800 manufactured by Tokyo Oka Co., Ltd) was applied on only a portion where an organic thin film layer is formed on the glass substrate by a spin coating method to form a resist film of 10  $\mu\text{m}$  in thickness, and the resist film on the glass substrate was patterned to a specified shape by masking, exposing and developing. This glass substrate on which the resist film was formed was cleaned ultrasonically for 5 minutes with a detergent (Semico Clean, manufactured by Furuuchi Chemical Corporation), cleaned ultrasonically for 10 minutes in purified water, and immersed in a copper plating solution (new rare, manufactured by Okuno Chemical Industry Co., Ltd.) so that the base film was plated with a current density

of 10 A/cm<sup>2</sup>, and a conductive layer made of copper in 2 μm thickness was formed on the base layer of the lead line. The resist mask on the glass substrate on which this conductive layer was formed was removed. Then, the glass substrate was cleaned ultrasonically for 5 minutes with a detergent (Semico Clean, manufactured by Furuuchi Chemical Corporation),  
5 cleaned ultrasonically for 10 minutes in purified water, cleaned ultrasonically for 5 minutes in a solution of 1 part of ammonia water containing 1 part of hydrogen peroxide water and 5 parts of water, and cleaned ultrasonically for 5 minutes in purified water at 70 °C, sequentially, and moisture deposited on the glass substrate was removed by nitrogen blower, and it was heated and dried at 250 °C. The hole transporting layer was formed of a TPD  
10 thin film of 0.05 μm in thickness by an evaporation method in a portion on the cleaned glass substrate where the anode was formed, and the light-emitting layer was formed of an Alq<sub>3</sub> thin film of 0.075 μm in thickness by an evaporation method on an upper surface of the hole transporting layer. After that, a predetermined mask is provided on an upper surface of the light-emitting layer, and the cathode was formed of a Mg-Ag alloy thin film  
15 of 0.25 μm in thickness by a binary evaporation method. The electrode driver IC was mounted on the glass substrate on which the cathode was thus formed by a COG mounting method.

[0157]

Then, low-melting glass of Sn-P-Pb-O-F system (manufactured by Shoei Chemical  
20 Industries) ground to be powder of 10 μm or less is mixed with methyl alcohol at a concentration ratio of 1:1 by weight to form a paste, which is applied on white sheet glass of 1 mm in thickness manufactured by HOYA Corporation to be used as the shield member.  
In this white sheet glass, the portion confronting the forming portion of an organic electroluminescent element was drilled by 0.3 mm by a sand blasting method. This can  
25 prevent breakage due to contact of the shield glass with the organic electroluminescent element. Instead of a sand blasting method, a honing method may be also employed. Next, in order to vaporize the organic solvent, after once drying for 10 minutes at 100 °C, it

is then heated for 10 minutes in an electric furnace at 300 °C, and taken out and overlaid and adhered on the glass substrate 1 on which the element is formed. By this method, the organic electroluminescent element using glass in the shield member 8 by the above method can be completed.

5 [0158]

(Comparative Example 6)

As Comparative Example 6, an organic electroluminescent element in which a conductive layer was not formed was manufactured by a similar method to Embodiment Mode 16 (sic) except that copper was not plated on a base layer of a lead line.

10 [0159]

When the thus manufactured organic electroluminescent elements by Embodiment Mode 11 and Comparative Example 6 were driven with current voltage of 10 V, difference of emission luminance in the light-emitting portion of the organic electroluminescent element manufactured by Embodiment Mode 11 was  $\pm 3$  %, whereas emission luminance in the light-emitting portion of the organic thin film EL element manufactured by Comparative Example 6 was  $\pm 10$  %.

15

[0160]

Further, there was not large difference of dark spots which had been stored at 60 °C and 90 %RH for 500 hours between the organic electroluminescent element manufactured by Embodiment Mode 11 and the organic electroluminescent element shown in Comparative Example 6.

20

[0161]

Accordingly, the invention described in Embodiment Mode 11 can obtain an organic electroluminescent element with small luminance variation and excellent storage stability.

25

[0162]

[Embodiment mode 12]

After forming an ITO thin film of 0.16  $\mu\text{m}$  in film thickness on a glass substrate by a sputtering method, a resist material (OFPR-800, manufactured by Tokyo Oka Co., Ltd) was applied on the ITO film by a spin coating method to form a resist film of 10  $\mu\text{m}$  in thickness, and the resist film was patterned to a specified shape by masking, exposing and developing. This glass substrate was immersed in 50% hydrochloric acid at 60 °C, and the ITO film in the portion free from resist film was etched, and then the resist film was also removed, thereby obtaining a glass substrate on which the anode made of an ITO film and a lead line were formed. After the resist mask on the glass substrate was removed, the glass substrate was cleaned ultrasonically for 5 minutes with a detergent (Semico Clean, manufactured by Furuuchi Chemical Corporation), cleaned ultrasonically for 10 minutes in purified water, cleaned ultrasonically for 5 minutes in a solution of 1 part of ammonia water containing 1 part of hydrogen peroxide water and 5 parts of water, and cleaned ultrasonically for 5 minutes in purified water at 70 °C, sequentially, and moisture deposited on the glass substrate was removed by nitrogen blower, and it was heated and dried at 250 °C. In a portion on the cleaned glass substrate where the anode was formed, the organic thin film layer in which the TPD thin film of 0.05  $\mu\text{m}$  in thickness and the  $\text{Alq}_3$  thin film of 0.075  $\mu\text{m}$  in thickness were stacked was formed by an evaporation method. After that, a predetermined mask is provided on an upper surface of the  $\text{Alq}_3$  thin film, and the base layer was formed of an Al-Li alloy thin film of 0.25  $\mu\text{m}$  in thickness by a binary evaporation method. Further, a conductive layer was formed of an Ag thin film of 0.8  $\mu\text{m}$  in thickness on the base layer by an evaporation method, and the cathode having two-layer structure was formed on the organic thin film layer. The electrode driver IC was mounted on the glass substrate on which the cathode was thus formed by a COG (Chip On Glass) mounting method.

[0163]

The shield member thereafter was formed by the similar method to that of Embodiment Mode 11.



(Comparative Example 7)

As Comparative Example 7, an organic electroluminescent element was manufactured by the similar method to that of Embodiment Mode 12 except that the cathode was a single layer without using the conductive layer.

5 [0164]

When the thus manufactured organic electroluminescent elements by Embodiment Mode 12 and Comparative Example 7, in which the cathode functions as a common electrode, were driven with current voltage of 5V, 8V, and 10 V, difference of emission luminance in the light-emitting portion of the organic thin film EL element in Embodiment  
10 Mode 12 was  $\pm 1$  % in the case of any voltage, whereas emission luminance of the organic electroluminescent element in Comparative Example 7 was  $\pm 5$  %.

[0165]

There was not large difference of dark spots which had been stored at 60 °C and 90 %RH for 500 hours between the organic electroluminescent element manufactured by  
15 Embodiment Mode 12 and the organic electroluminescent element shown in Comparative Example.

[0166]

Accordingly, the invention described in Embodiment Mode 12 can obtain an organic electroluminescent element with small luminance variation and excellent storage  
20 stability.

[0167]

(Embodiment Mode 13)

An organic electroluminescent element was manufactured by stacking an anode 2 made of an ITO film, a hole transporting layer 4 made of TPD, a light-emitting layer 5 made of Alq<sub>3</sub>, and a cathode 6 made of an Al-Li alloy on a glass substrate 1, and it was  
25 used in the backlight for liquid crystal display. The structure is shown in FIG. 11.

[0168]

FIG. 11 is a perspective view of an apparatus using the organic electroluminescent element of this embodiment mode of the invention in a display panel for a backlight.

[0169]

The element of organic electroluminescence was formed in a multi-layer structure as shown below in order to obtain white light emission. First, in the manufacturing method, on a glass substrate 1 with ITO in a size of 52 mm × 15 mm × 1 mm, TPD as a hole transporting material was stacked in 500, oxazole complex of zinc as blue light-emitting layer 5 in 300, Alq<sub>3</sub> as green light-emitting layer 5 in 200, and Alq<sub>3</sub> doped with 1.5 mol. % of phenoxazone as red light-emitting layer 5 in 200, sequentially by vacuum resistance heating deposition method. In succession, an AILi alloy of Li concentration of 10 at % as a cathode material was formed in 2000, and in the same chamber without breaking vacuum, germanium oxide (GeO) was formed in 5000, and it was taken out of the chamber. To seal this element, a 1 mm thick white sheet glass substrate 1 was used as shield member 8, and it was sealed by using-low melting glass used in Embodiment Mode 1. Thus obtained organic electroluminescent element 20 in the drawing sealed with the shield member 8 was provided at the back side of the liquid crystal display unit, and a liquid crystal module was completed. In the drawing, reference numeral 16 is a chassis, 17 is a driver for controlling a liquid crystal display panel 19, and 18 is a metal frame on the outer circumference.

[0170]

In the conventional apparatus using a cold cathode-ray tube in the backlight, a diffusion plate is required to be provided at the back side of the liquid crystal display unit in order to make uniform the light-emission plane. By contrast, in the liquid crystal module of the invention using the organic electroluminescent element, since a diffusion plate is not required, a thin structure can be realized.

[0171]

In this embodiment mode, in order to obtain white light emission, the blue

light-emitting layer, green light-emitting layer, and red light-emitting layer were stacked, but it is also no problem in the single-layer structure of mixing blue, green, and red pigments in the light-emitting layer 5. The light-emitting materials used for each color are not particularly limited, but oxadiazole derivative, tetraphenyl cyclopentadiene or the like may be used as blue light-emitting material, or Alq<sub>3</sub> doped with DCM or the like may be used as red light-emitting material. In particular, when used in the display unit of portable backlight such as watch, calculator and telephone, white light is not always needed, and monochromatic light of blue, green, or red may be used. Hence, the light-emitting layer 5 may be formed only of a material emitting each light.

[0172]

(Embodiment Mode 14)

FIG. 12 shows a perspective view of an apparatus using an organic electroluminescent element of this embodiment mode of the invention in a dot matrix type display panel.

[0173]

First, after forming an ITO film in a film thickness of 160 nm on a glass substrate 1 by a sputtering method, a resist material (OFPR-800, manufactured by Tokyo Oka Co., Ltd) was applied on the ITO film by a spin coating method, a 10 μm thick resist film was formed, and the resist film was patterned in a linear form of width of 300 μm and pitch of 400 μm by masking, exposing and developing.

[0174]

This glass substrate 1 was then immersed in 50% hydrochloric acid at 60 °C, and the ITO film in the portion free from forming of the resist film was etched, and the resist film was also removed to be used as anode, and the glass substrate 1 forming the ITO electrode patterned in a linear form in width of 300 μm and pitch of 400 μm was obtained.

[0175]

Next, this glass substrate 1 was cleaned ultrasonically for 5 minutes with a

detergent (Semico Clean, manufactured by Furuuchi Chemical Corporation), cleaned ultrasonically for 10 minutes in purified water, cleaned ultrasonically for 5 minutes in a solution containing 1 part (by volume) of ammonia water, 1 part of hydrogen peroxide water, and 5 parts of water, and cleaned ultrasonically for 5 minutes in purified water at 70 °C, and water deposited on the glass substrate 1 was removed by nitrogen blower, then it was heated and dried at a temperature of 250 °C.

[0176]

On the ITO electrode side surface of the dried glass substrate 1, a TPD film was formed in a film thickness of about 50 nm as a hole transporting layer 4 in a resistance heating deposition apparatus evacuated to a degree of vacuum of  $2 \times 10^{-6}$  Torr or less.

[0177]

Next, similarly, in the resistance heating deposition apparatus, an Alq<sub>3</sub> film was formed in a film thickness of about 75 nm as light-emitting layer 5 on the TPD film. The deposition speed of both TPD film and Alq<sub>3</sub> film was 0.2 nm/s.

[0178]

Also in the resistance heating deposition apparatus, on the Alq<sub>3</sub> film, using an Al-Li alloy containing 10 at % of Li as an evaporation source, a metal mask was disposed between the substrate 1 and the evaporation source, and an Al-Li alloy electrode as cathode 6 was formed in a width of 300 μm, pitch of 400 μm, and film thickness of 200 nm so as to be perpendicular to the ITO pattern. Further, on the Al-Li alloy electrode, a GeO film in a film thickness of 1 μm and an Ag film in a film thickness of 10 μm were sequentially stacked by an ion beam sputtering method, and a protective film 7 was formed.

[0179]

On the glass substrate 1 thus on which the protective film was formed, a glass cap of 1 mm thick white sheet glass forming a depression of 0.3 mm in depth in the central part by a sand blasting method, which was used as a shield member 8, was attached by curing by emitting 1 joule of ultraviolet ray, using an UV resin (Wardlock No. 856, manufactured

by Kyoritsu Chemical Industries) as sealant, and a display panel was manufactured.

[0180]

In thus obtained display panel by the above method, by connecting a driver with the ITO electrode as the plus side and the Al-Li alloy electrode as the minus side, and  
5 applying a direct-current voltage or direct current in the selected anode 2 and cathode 6, the perpendicular portion emits light, so that it may be used as a display device of dot matrix type.

[0181]

[Effect of the Invention]

10 Thus, according to the invention, by bonding a shield member glass or stainless steel to the substrate with low-melting glass or a low-melting solder, intrusion of moisture and oxygen into the cathode and the organic thin film layer can be completely blocked, growth of dark spots in the light-emitting layer can be prevented, and decay in emission luminance with time can be suppressed, so that it obtains excellent effects of notably  
15 enhancing the durability and reliability of the organic electroluminescent element. Besides, since damage of the protective film, the cathode, the organic thin film layer, and the anode due to external factors can be prevented, and it also gives an excellent effect of providing an organic electroluminescent element excellent in working efficiency in handling, storing, and conveying. Furthermore, by bonding the anode and the organic thin  
20 film layer strongly though the carbon film, reliability of the light-emitting characteristic is improved, and when the lead line and the cathode is covered with a material with excellent conductivity, light-emitting efficiency is enhanced. By using any one of an Al based alloy containing Mg, an Al based alloy containing Mg and Li, an Al based alloy containing Mn, and an Al based alloy containing Mn and Li as a material of the cathode, durability of the  
25 cathode is improved and reliability is enhanced.

[0182]

In accordance with the manufacturing method of an organic electroluminescent

element of the invention, the shield member capable of completely blocking intrusion of moisture and oxygen into the cathode and the organic thin film layer can be formed easily with mass productivity, and the substrate and shield member can be bonded in an extremely short time and at a low heating temperature locally by using an ultrasonic wave or a laser beam, which gives an excellent effect of manufacturing the organic electroluminescent element excellent in durability and reliability with mass productivity and at low cost.

[0183]

In accordance with the display device of the invention, it gives an excellent effect of providing a display device with small decay in emission luminance with time and excellent in durability and reliability.

[Detailed description of the Drawings]

[FIG. 1] a cross-sectional view of an essential part of an organic electroluminescent element in one embodiment mode of the invention.

[FIG. 2] a cross-sectional view of an essential part of an organic electroluminescent element in one embodiment mode of the invention.

[FIG. 3] a cross-sectional view of an essential part of an organic electroluminescent element in one embodiment mode of the invention.

[FIG. 4] a cross-sectional view of an essential part of an organic electroluminescent element in one embodiment mode of the invention.

[FIG. 5] a plan view of an organic electroluminescent element in one embodiment mode of the invention.

[FIG. 6] a structural view showing a method for fusing an adhesive layer using a laser in one embodiment mode of the invention.

[FIG. 7] a relation diagram between storage time and growth of dark spots in embodiment mode of the invention.

[FIG. 8] a relation diagram between storage time and growth of dark spots in embodiment

mode of the invention.

[FIG. 9] a relation diagram between emission time and relative luminance in embodiment mode of the invention.

[FIG. 10] a relation diagram between storage time and growth of dark spots in  
5 embodiment mode of the invention.

[FIG. 11] a perspective view of an apparatus in which an organic electroluminescent element in embodiment mode of the invention is used for a display panel for backlight.

[FIG. 12] a cross-sectional view of a liquid crystal lighting system in which an organic electroluminescent element in embodiment mode of the invention is used.

10 [FIG. 13] a relation diagram between luminance and voltage in embodiment mode of the invention.

[FIG. 14] a relation diagram between storage time and growth of dark spots in embodiment mode of the invention.

[FIG. 15] a cross-sectional view of an essential part of the conventional organic  
15 electroluminescent element.

[Description of Reference Number]

- |    |    |                         |
|----|----|-------------------------|
|    | 1  | substrate               |
|    | 2  | anode                   |
|    | 3  | organic thin film layer |
| 20 | 4  | hole transporting layer |
|    | 5  | light-emitting layer    |
|    | 6  | cathode                 |
|    | 7  | protective layer        |
|    | 7a | lowest layer            |
| 25 | 7b | upper layer             |
|    | 8  | shield member           |
|    | 9  | adhesive layer          |

- 10 carbon thin film  
 11 electrode driver IC  
 12 lead line  
 13 YAG laser  
 5 14 reflection mirror  
 15 lens

---

continuation from the front page

- |    |                            |  |            |
|----|----------------------------|--|------------|
|    | (51) Int. Cl. <sup>6</sup> | Identification Mark                          | FI         |
| 10 | H05B 33/26                 |  | H05B 33/26 |
|    | (72) Inventor              | Takahiro KOMATSU                             |            |
|    |                            | c/o Matsushita Electric Industrial Co., Ltd. |            |
|    |                            | 1006, Kadoma, Kadoma-shi, Osaka              |            |
|    | (72) Inventor              | Megumi SAKAGAMI                              |            |
| 15 |                            | c/o Matsushita Electric Industrial Co., Ltd. |            |
|    |                            | 1006, Kadoma, Kadoma-shi, Osaka              |            |





## 【特許請求の範囲】

【請求項1】基板と、前記基板上に積層された陽極と有機電極層と陰極とを有する積層構造体と、前記積層構造体の外表面側を覆って前記基板上に設置されたシールド部材と、前記基板と前記シールド部材との間に設置された接着部材と、を備えた有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項2】前記基板上に前記陽極、前記有機電極層、前記陰極の順で積層することを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項3】前記陽極の一部あるいは全部がカーボン薄膜であることを特徴とする請求項1または2に記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項4】前記積層構造体が、陽極とカーボン薄膜と有機電極層と陰極を基板上に積層して形成したものであることを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項5】前記基板上に陽極、カーボン薄膜、有機電極層、陰極の順で積層することを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項6】前記接着部材の少なくとも一部が、前記基板と前記シールド部材を接着することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項7】前記有機電極層が、前記陽極と前記陰極に電圧を印加したとき発光することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項8】前記基板が、透明、半透明の基板の内のいずれか1つからなることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項9】前記接着部材が、低融点ガラス、低融点はんだ、液晶ポリマーの内のいずれか1つからなることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項10】前記接着部材が、500℃以下の融点を有することを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項11】前記低融点ガラスが、 $Pb-B-Sn-Si-A1-O$ 化合物、 $Sn-Pb-O-F$ 化合物、 $Pb-Sn-P-O-C1$ 化合物、 $PbO-SnO-P_2O_5$ 化合物の低融点ガラスの内のいずれか1つからなることを特徴とする請求項9に記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項12】前記シールド部材が、電気絶縁性ガラス、ステンレスの内のいずれかからなることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項13】前記シールド部材が、キャップ形状であることを特徴とする請求項12に記載の有機エレクトロ

ルミネセンス素子。

【請求項14】前記積層構造体と前記シールド部材の間に、前記積層構造体を覆って設置された保護膜を備えたことを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項15】前記接着部材が低融点はんだからなり、前記保護膜が電気絶縁性化合物層であって、前記陽極と前記陰極とを電気的に絶縁することを特徴とする請求項14に記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項16】前記保護膜の膜厚が $3\mu m \sim 30\mu m$ であることを特徴とする請求項14に記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項17】前記保護膜が少なくとも最下層に絶縁性化合物層と最上層に金属層を有する2層以上の積層膜であることを特徴とする請求項14に記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項18】前記基板または前記シールド部材の少なくとも一方の接着面に電気絶縁性バッファ層を設置されることを特徴とする請求項1～17のいずれかに記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項19】前記電気絶縁性バッファ層が $SiO_2$ 、 $SiO$ のいずれかであることを特徴とする請求項18に記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項20】前記陰極が $Mg$ を含有するA1系合金、 $Mg$ と $Li$ を含有するA1系合金、 $Mn$ を含有するA1系合金、 $Mn$ と $Li$ を含有するA1系合金の内のいずれか1つからなることを特徴とする請求項1～19のいずれかに記載の有機エレクトロルミネセンス素子。

【請求項21】請求項1～20のいずれか1に記載の有機エレクトロルミネセンス素子と、前記陽極と前記陰極を駆動するために前記基板上に設けた電極駆動用ICと、前記電極駆動用ICを接続するために前記基板上に配設されたリード線と、を備えたことを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子部品。

【請求項22】前記リード線が積層構造を有し、上層の導電率が下層の導電率より高いことを特徴とする請求項21に記載の有機エレクトロルミネセンス素子部品。

【請求項23】前記陰極が積層構造を有し、上層の導電率が下層の導電率より高いことを特徴とする請求項21または22に記載の有機エレクトロルミネセンス素子部品。

【請求項24】請求項1～20のいずれかに記載の有機エレクトロルミネセンス素子と、前記陽極と前記陰極を駆動する手段と、前記有機エレクトロルミネセンス素子の前面側に設置された液晶パネルと、を備え、前記有機エレクトロルミネセンス素子に電圧を印加することにより照明することを特徴とする液晶照明装置。

【請求項25】請求項1～20のいずれかに記載の有機エレクトロルミネセンス素子と、前記陽極と前記陰極を

駆動する手段と、前記有機エレクトロルミネセンス素子の前面側に設置された液晶パネルとを備え、前記有機エレクトロルミネセンス素子にマトリックス方式の電圧を印加することにより表示機能を有することを特徴とする表示デバイス装置。

【請求項26】基板上に陽極と有機薄膜層と陰極とを積層して積層構造体を作る工程と、前記基板上に接着部材を介して前記積層構造体の外表面側を被覆するシールド部材を設置する工程と、前記接着部材を溶融する工程と、前記溶融された接着部材を用いて前記基板と前記シールド部材とを接着する工程とを備えた有機エレクトロルミネセンス素子の製造方法。

【請求項27】前記積層構造体を作る工程が、基板上に陽極とカーボン薄膜と有機薄膜層と陰極とを積層する工程であることを特徴とする請求項26に記載の有機エレクトロルミネセンス素子の製造方法。

【請求項28】前記基板が、透明または半透明の基板であることを特徴とする請求項26または27に記載の有機エレクトロルミネセンス素子の製造方法。

【請求項29】前記接着部材が、低融点ガラス、低融点はんだ、液晶ポリマーの内のいずれか1つからなることを特徴とする請求項26～28のいずれかに記載の有機エレクトロルミネセンス素子の製造方法。

【請求項30】前記接着部材を溶融する工程が、レーザ加工を用いて溶融する工程、または、超音波を用いて溶融する工程の内のいずれかからなることを特徴とする請求項26～29のいずれかに記載の有機エレクトロルミネセンス素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は液晶表示用ディスプレイ用の発光光源、ディスプレイのバックライト用の発光光源、あるいは、表示・光通信の発光光源などに用いられる電気的発光素子である有機エレクトロルミネセンス素子、および、有機エレクトロルミネセンス素子を用いた装置、ならびに、有機エレクトロルミネセンス素子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】エレクトロルミネセンス素子とは、固体蛍光性物質の電界発光または、エレクトロルミネセンスといわれる現象を利用した発光デバイスであり、現在無機系材料を発光体として用いた無機エレクトロルミネセンス素子が実用化され、液晶ディスプレイのバックライトやフラットディスプレイ等への応用展開が図られている。しかしながら、無機エレクトロルミネセンス素子は素子を発光させるために交流で100V以上の高電圧が必要であること及び青色発光が難しく、R、G、B、すなわち、Red、Green、Blueの三原色によるフルカラー化が困難であることなどの欠点がある。

【0003】一方、有機材料を用いたエレクトロルミネセンス素子に関する研究も古くから行われていたが、非常に効率が悪いため、低い輝度しか得られず本格的な実用化研究には至っていないかった。しかし、1987年にコダック社のC. W. Tangらにより提案された構造つまり、有機物質をホール輸送層および発光層の2層に分けた機能分離型の積層構造を有する有機エレクトロルミネセンス素子は、10V以下の低電圧にもかかわらず1000cd/m<sup>2</sup>以上の高輝度発光を実現した。

(C. W. Tang and S. A. Vanslyke: Appl. Phys. Lett., 51 (1987) 913)ただし、cdはキャンデラの略称である。このことにより、有機エレクトロルミネセンスがにおかす注目され、近年同様の構成を有する積層型の有機エレクトロルミネセンス素子についての研究が盛んに行われてきている。

【0004】ここで従来の有機薄膜エレクトロルミネセンス素子構成について図15で簡単に説明する。図15は、従来の有機エレクトロルミネセンス素子の要部断面図である。

【0005】図15において、1は基板1、2は陽極2、3は有機薄膜層3、4は正孔輸送層4、5は発光層5、6は陰極6である。

【0006】図15に示したように従来の有機エレクトロルミネセンス素子は、ガラス等の透明又は半透明な基板1と、基板1上にスパッタリング法や蒸着法等により形成されたITO等の透明な導電性膜からなる陽極2と、陽極2上に蒸着法等により形成されたTPD、すなわち、N、N'-ジフェニル-N、N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ジフェニル-4,4'-ジアミン、(以下、TPDと略称する)等からなる正孔輸送層4と、正孔輸送層4上に蒸着法等により形成された8-ハイドロキシキノリンアルミニウム(8-Hydroxyquinoline Aluminum、以下、Alq<sub>3</sub>と略称する。)等からなる発光層5と、発光層5上に蒸着法等により形成された金属膜等からなる陰極6とを備えている。陰極6は、主に、Al、Mg、Agなどの仕事関数の低い金属膜からなる。

【0007】また、図15に示した有機エレクトロルミネセンス素子における有機薄膜層3は正孔輸送層4と発光層5から構成されている。

【0008】上記構成を有する有機エレクトロルミネセンス素子の陽極2をプラス極として、また陰極6をマイナス極として直流電圧又は直流電流を印加すると、陽極2から正孔輸送層4を介して発光層5に正孔が注入され、陰極6から発光層5に電子が注入される。発光層5では正孔と電子の再結合が生じ、これに伴って生成される励起子が励起状態から基底状態へ移行する際に発光現象が起こる。また、有機薄膜層3を構成する層構造や発光層5に用いる材料を変えることによって、発光波長を

変えることができる。また、このような有機エレクトロルミネセンス素子の発光特性を向上させるために、これまで、1) 発光層5や正孔輸送層4等の有機薄膜層3の構成やこれに用いる有機材料の改良、又は2) 陰極2、陰極6に用いる材料の改良が検討されてきた。

【0009】例えば、2)については、発光層5へ電子の注入が容易となるように陰極6と発光層5との障壁を低くすることを目的として、米国特許4885211号公報に記載のMg-Ag合金や特開平5-121172号公報に記載のAl-Li合金等のような仕事関数が小さく、かつ電気伝導性の高い材料が提案され、現在でもこのような材料が広く用いられている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの合金材料は活性が高く、化学的に不安定であるために、空気中の水分や酸素との反応によって腐食や酸化を生じる。このような陰極6の腐食や酸化は、発光層5内に存在するダークスポットと呼ばれる未発光部を著しく成長させ、有機エレクトロルミネセンス素子における経時的な特性劣化の原因となっている。

【0011】また、陰極6に限らず、発光層5や正孔輸送層4等の有機薄膜層3に用いられる有機材料についても、一般に水分や酸素との反応によって構造の変化を生じるため、同様にダークスポットの成長を招く原因となる。

【0012】したがって、有機エレクトロルミネセンス素子の耐久性や信頼性を高めるためには、陰極6や有機薄膜層3に用いる材料と水分や酸素との反応を防止するために、有機エレクトロルミネセンス素子全体が封止されている必要がある。

【0013】有機エレクトロルミネセンス素子の封止については、これまで主に二つの方法による検討が行われてきた。その一つは、蒸着法等の真空成膜技術を用いて有機エレクトロルミネセンス素子の外表面に保護膜を形成するものであり、他方は、ガラス製キャップ等からなるシールド部材を有機エレクトロルミネセンス素子に接着するものである。

【0014】保護膜を形成して有機エレクトロルミネセンス素子を封止する方法については、例えば特開平6-96858号公報にGeO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、AlF<sub>3</sub>等をイオンプレATING法を用いて有機エレクトロルミネセンス素子の外表面に形成する方法が開示されている。また、特開平7-211455号公報では、吸水率1%以上の吸水物質と吸収率0.1%以下の防湿性物質からなる保護膜を形成する方法が開示されている。

【0015】また、シールド部材を接着して有機エレクトロルミネセンス素子を封止する方法としては、無機エレクトロルミネセンス素子に既に用いられているように、背面電極の外側にガラス板を設け、背面電極とガラス板の間にシリコンオイルを封入する方法等がある。

この他にも、特開平5-089959号公報には、絶縁性無機化合物からなる保護膜を形成した後、電気絶縁ガラスまたは、電気絶縁性気密流体によりシールドする方法が開示されている。電気絶縁性気密流体によりシールドする方法の場合、ガラス容器等のなかに、不活性ガスやシリコンオイル等を封入して、開口部をエポキシ樹脂等で接着する方法が示されている。

【0016】本発明者らは、ダークスポットの成長に関して様々な観点から検討した結果、例えば10<sup>-4</sup> Torr程度の真空中に存在するような極微量の水分であっても、ダークスポットの成長を促進させてしまうことを発見した。

【0017】また、ダークスポットの発生原因は、主としてITO膜等の陽極上の汚れや基板1に付着するダストに起因している。ITO膜の場合、その表面上の汚れは洗浄方法を工夫することによりほぼ解決できるが、基板1に付着するダストを完全にゼロにすることは困難である。例えば、有機エレクトロルミネセンス素子の製造をクリーンルーム内で行っても、クラス1000のクリーンルームでさえ3μm程度の粒子径のダストが1個/10リットル存在する。さらに、製造過程で用いられる蒸着装置内にも多数のダストが存在しており、成膜時にダストが基板1に付着する場合も多々ある。したがって、クリーン度の高いクリーンルームで作業したとしても、基板1上にはかなり高い割合でダストが存在することになり、ダークスポットの発生自体を完全に防止することは極めて困難である。

【0018】また、ダークスポットは基板1上に存在する数μm程度のダストが原因であるため、従来の有機エレクトロルミネセンス素子のように、0.1μm程度の有機薄膜層3と、0.2μm程度の陰極6と、これらの上に形成される0.5μm程度の保護膜では、全てを合計した膜厚は1μm程度であるためダストを完全に覆い隠すことができない。したがって、保護膜自体としては酸素や水分を全く透過しない性質を有していたとしても、ダストを保護膜によって完全に覆い隠すことはできなければ、結果的にダストの周辺部から酸素や水分が有機薄膜層3や陰極6に進入して、ダークスポットを成長させることになる。

【0019】したがって、ダークスポットの成長を完全に無くすには、陰極6や有機薄膜層3に用いる材料への水分や酸素の進入をほぼ完全に遮断する必要がある。

【0020】ところで、有機エレクトロルミネセンス素子に用いられる有機材料については、その特性上、製造工程で許容される加熱温度は100℃程度が上限である。したがって、蒸着法等により保護膜を形成する場合にもこの温度を超えることはできないが、保護膜として用いられるGeO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>等の酸化化合物については、一般に100℃程度の低温では十分に緻密な膜を形成することが困難であり、このような成膜条件下で膜

に欠陥やピンホールが多数存在して水分や酸素を完全には遮断できない。また、膜厚を厚くすることでこれら問題を改善しようとしても、膜厚の増加に伴って保護膜の内部応力が増加し、陰極6や有機薄膜層3にダメージを与えて発光輝度の低下や有機エレクトロルミネセンス素子の短絡を生じさせる可能性がある。

【0021】また、従来より試みられているシールド部材による封止もこれまでのところ完全にダークスポットの成長を抑えるには至っていない。前述した特開平5-089959号公報に記載されている電気絶縁ガラスと基板1との接着に用いられるエポキシ樹脂は一般に3〜5 ( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}/\text{mm}$ )、またポリイミド樹脂でも2 ( $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}/\text{mm}$ ) 程度の水蒸気透過性があり、接着部分からの水分の進入を完全に抑えることはできない。

【0022】このように従来の有機エレクトロルミネセンス素子に用いられてきた保護膜やガラスキャップによる接着ではダークスポットの成長を完全に抑えることは不可能であった。

【0023】本発明は上記課題を解決するものであり、長期の特性を保証する耐久性及び信頼性に優れた有機エレクトロルミネセンス素子、液晶照明装置、表示デバイス装置、および、有機エレクトロルミネセンス素子の製造方法の提供を目的とする。

【0024】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明の有機エレクトロルミネセンス素子、および、液晶照明装置、表示デバイス装置は、基板と基板上に積層された陰極と有機薄膜層と陰極とを有する積層構造体と、積層構造体の外表面側を覆って、基板上に設置されたシールド部材と、基板とシールド部材との間に設置された接着部材とを備え、接着部材は、前記基板と前記シールド部材とを接着していることを特徴とする。この構成により、長期の特性を保証する耐久性及び信頼性に優れた有機エレクトロルミネセンス素子と有機エレクトロルミネセンスを用いた表示装置を提供することができる。

【0025】また、本発明の有機エレクトロルミネセンス素子の製造方法は、前記接着部材を溶解する工程と、前記溶解された接着部材を用いて、前記基板と前記シールド部材とを接着する工程と、を備えた構成となる。この構成により、有機エレクトロルミネセンス素子を局所的に加熱することにより熱破壊することなく接着でき、高信頼性の有機エレクトロルミネセンス素子を提供でき、量産性に優れた有機エレクトロルミネセンス素子の製造方法を提供することができる。

【0026】

【発明の実施の形態】本発明の請求項1に記載の発明は、基板と、前記基板上に積層された陰極と有機薄膜層と陰極とを有する積層構造体と、前記積層構造体の外表

面側を覆って前記基板上に設置されたシールド部材と、前記基板と前記シールド部材との間に設置された接着部材と、を備えた有機エレクトロルミネセンス素子であり、外部からの水分や酸素の侵入量を軽減して、陰極と有機薄膜層と陰極の酸化、膨潤等に伴う特性の劣化を抑制するという作用を有する。

【0027】本発明の請求項2に記載の発明は、前記基板上に前記陰極、前記有機薄膜層、前記陰極の順で積層することを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネセンス素子であり、外部からの水分や酸素の侵入量を軽減して、陰極と有機薄膜層と陰極の酸化、膨潤等に伴う特性の劣化を抑制するという作用を有する。

【0028】本発明の請求項3に記載の発明は、前記陰極の一部あるいは全部がカーボン薄膜よりなることを特徴とする請求項1または2に記載の有機エレクトロルミネセンス素子であり、陰極としてのカーボン薄膜と有機薄膜層の密着性を強めるという作用を有する。

【0029】本発明の請求項4に記載の発明は、前記積層構造体が、陰極とカーボン薄膜と有機薄膜層と陰極を基板上に積層して形成したものであることを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネセンス素子であり、カーボン薄膜を介して、陰極と有機薄膜層の密着性を強めるという作用を有する。

【0030】本発明の請求項5に記載の発明は、前記基板上に前記陰極、カーボン薄膜、前記有機薄膜層、前記陰極の順で積層することを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネセンス素子であり、カーボン薄膜を介して、陰極と有機薄膜層の密着性を強めるという作用を有する。

【0031】本発明の請求項6に記載の発明は、前記接着部材の少なくとも一部が、前記基板と前記シールド部材を接着することを特徴とする請求項1〜5のいずれかに記載の有機エレクトロルミネセンス素子であり、外部からの水分や酸素の侵入量を軽減して、陰極と有機薄膜層と陰極の酸化、膨潤等に伴う特性の劣化を抑制するという作用を有する。

【0032】本発明の請求項7に記載の発明は、前記有機薄膜層が、前記陰極と前記陰極間に電圧を印加したとき発光することを特徴とする請求項1〜6のいずれかに記載の有機エレクトロルミネセンス素子であり、発光素子として機能するという作用を有する。

【0033】本発明の請求項8に記載の発明は、前記基板が、透明、半透明の基板のいずれか一つからなることを特徴とする請求項1〜7のいずれかに記載の有機エレクトロルミネセンス素子であり、発光を外部に導き、液晶照明装置、表示デバイス装置用の素子として機能するという作用を有する。

【0034】本発明の請求項9に記載の発明は、前記接着部材が、低融点ガラス、低融点はんた、液晶ポリマーの内のいずれか一つからなることを特徴とする請求項1

～8のいずれかに記載の有機エレクトロルミネセンス素子であり、有機薄膜層を破壊することなく低温で基板とシールド部材を接着できるという作用を有する。

【0035】本発明の請求項10に記載の発明は、前記接着部材が、50℃以下の融点を有することを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の有機エレクトロルミネセンス素子であり、有機薄膜層を破壊することなく低温で基板とシールド部材を接着できるという作用を有する。

【0036】本発明の請求項11に記載の発明は、前記低融点ガラスが、 $Pb-B-Sn-Si-Al-O$ 化合物、 $Sn-Pb-O-F$ 化合物、 $Pb-Sn-P-O-Cl$ 化合物、 $Pb-O-Sn-O-P_2O_5$ 化合物の低融点ガラスの内のいずれか1つからなることを特徴とする請求項9記載の有機エレクトロルミネセンス素子であり、有機薄膜層を破壊することなく低温で基板とシールド部材を接着できるという作用を有する。

【0037】本発明の請求項12に記載の発明は、前記シールド部材が、電気絶縁性ガラス、ステンレスの内のいずれかからなることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載の有機エレクトロルミネセンス素子であり、外部からの水分や酸素の侵入量を軽減して、陽極と有機薄膜層と陰極の酸化、膨潤等に伴う特性の劣化を抑制できるとともに、その機械的強度と耐食性により、有機エレクトロルミネセンス素子の外力による破損および腐食を防ぐという作用を有する。

【0038】本発明の請求項13に記載の発明は、前記シールド部材が、キャップ形状であることを特徴とする請求項12に記載の有機エレクトロルミネセンス素子であり、有機薄膜層を収納する空間を設けることにより、有機薄膜層を破壊することなく外力から保護するという作用を有する。

【0039】本発明の請求項14に記載の発明は、前記積層構造体と前記シールド部材の間に、前記積層構造体を覆って設置された保護層を備えたことを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載の有機エレクトロルミネセンス素子であり、外部からの水分や酸素が侵入した場合でも陽極と有機薄膜層と陰極の酸化、膨潤を防ぎ、これに伴う特性の劣化を抑制できるという作用を有する。

【0040】本発明の請求項15に記載の発明は、前記接着部材が低融点はんだからなり、前記保護膜が電気絶縁性化合物層であって、前記陽極と前記陰極とを電気的に絶縁することとを特徴とする請求項14に記載の有機エレクトロルミネセンス素子であり、外部からの水分や酸素の侵入量を軽減した、たとえ外部からの水分や酸素が侵入した場合でも、陽極と有機薄膜層と陰極の酸化、膨潤等に伴う特性の劣化を抑制できるとともに、導電性のはんだを介して陽極と陰極が短絡することを防ぐという作用を有する。

【0041】本発明の請求項16に記載の発明は、前記保護膜の膜厚が $3\mu m \sim 30\mu m$ であることを特徴とする請求項14に記載の有機エレクトロルミネセンス素子であり、外部からの水分や酸素が侵入した場合でも陽極と有機薄膜層と陰極の酸化、膨潤を防ぎ、これに伴う特性の劣化を抑制できるという作用を有する。

【0042】本発明の請求項17に記載の発明は、前記保護膜が少なくとも最下層に絶縁性化合物層と最上層に金属層を有する2層以上の積層膜であることを特徴とする請求項14に記載の有機エレクトロルミネセンス素子であり、外部からの水分や酸素が侵入した場合でも陽極と有機薄膜層と陰極の酸化、膨潤を防ぎ、これに伴う特性の劣化を抑制できるとともに、最上面の金属層によって発熱を伝導、放散でき、有機薄膜層の熱による特性の劣化を軽減できるという作用を有する。

【0043】本発明の請求項18に記載の発明は、前記基板または前記シールド部材の少なくとも一方の接着面に電気絶縁性パッファ層が設置されることを特徴とする請求項1～17のいずれかに記載の有機エレクトロルミネセンス素子であり、電気絶縁性パッファ層によって、前記基板と前記シールド部材との接着強度を高め、外部からの水分や酸素の侵入量を軽減して、陽極と有機薄膜層と陰極の酸化、膨潤等に伴う特性の劣化を抑制するという作用を有する。

【0044】本発明の請求項19に記載の発明は、前記電気絶縁性パッファ層が $SiO_2$ 、 $SiO$ のいずれかであることを特徴とする請求項18記載の有機エレクトロルミネセンス素子であり、電気絶縁性パッファ層によって、前記基板と前記シールド部材との接着強度を高め、外部からの水分や酸素の侵入量を軽減して、陽極と有機薄膜層と陰極の酸化、膨潤等に伴う特性の劣化を抑制するという作用を有する。

【0045】本発明の請求項20に記載の発明は、前記陰極が $Mg$ を含有するA1系合金、 $Mg$ と $Li$ を含有するA1系合金、 $Mn$ を含有するA1系合金、 $Mn$ と $Li$ を含有するA1系合金の内のいずれか1つからなることを特徴とする請求項1～19のいずれかに記載の有機エレクトロルミネセンス素子であり、陰極の耐食性を向上し、信頼性を高めるという作用を有する。

【0046】本発明の請求項21に記載の発明は、請求項1～20のいずれかに1に記載の有機エレクトロルミネセンス素子と、前記陰極と前記陰極を駆動するために前記基板上に設けた電極駆動用ICと、前記電極駆動用ICを接続するために前記基板上に配設されたリード線と、を備えたことを特徴とする有機エレクトロルミネセンス素子部品であり、液晶照明装置、表示デバイス装置用の部品として機能するという作用を有する。

【0047】本発明の請求項22に記載の発明は、前記リード線が積層構造を有し、上層の導電率が下層の導電率より高いことを特徴とする請求項21に記載の記載の

有機エレクトロルミネセンス素子部品であり、リード線に印加した電圧を効率よく陽極と陰極に伝えて、発光層を駆動できるという作用を有する。

【0048】本発明の請求項23に記載の発明は、前記陰極が積層構造を有し、上層の導電率が下層の導電率より高いことを特徴とする請求項21または22に記載の有機エレクトロルミネセンス素子部品であり、陰極に印加した電圧を効率よく発光層に伝えるという作用を有する。

【0049】本発明の請求項24に記載の発明は、請求項1〜20のいずれかに記載の有機エレクトロルミネセンス素子と、前記陽極と前記陰極を駆動する手段と、前記有機エレクトロルミネセンス素子の前面側に設置された液晶パネルと、を備え、前記有機エレクトロルミネセンス素子に電圧を印加することにより照明することとを特徴とする液晶照明装置であり、特性の経時変化が少なく、信頼性が優れるという作用を有する。

【0050】本発明の請求項25に記載の発明は、請求項1〜20のいずれかに記載の有機エレクトロルミネセンス素子と、前記陽極と前記陰極を駆動する手段と、前記有機エレクトロルミネセンス素子の前面側に設置された液晶パネルと、を備え、前記有機エレクトロルミネセンス素子にマトリクス方式の電圧を印加することにより表示機能を有することとを特徴とする表示デバイス装置であり、特性の経時変化が少なく、信頼性が優れるという作用を有する。

【0051】本発明の請求項26に記載の発明は、基板の上に陽極と有機導膜層と陰極とを積層して積層構造体を作る工程と、前記基板上に接着部材を介して前記積層構造体の外表面側を被覆するシールド部材を設置する工程と、前記接着部材を溶融する工程と、前記溶融された接着部材を用いて前記基板と前記シールド部材とを接着する工程と、を備えた有機エレクトロルミネセンス素子の製造方法であり、特性の経時変化が少なく、信頼性が優れる有機エレクトロルミネセンス素子を提供できるという作用を有する。

【0052】本発明の請求項27に記載の発明は、前記積層構造体を作る工程が、基板上に陽極とカーボン導膜と有機導膜層と陰極とを積層する工程であることを特徴とする請求項26に記載の有機エレクトロルミネセンス素子の製造方法であり、外部からの水分や酸素の侵入量を軽減して、陽極と有機導膜層と陰極の酸化、膨潤等に伴う特性の劣化を抑制するという作用を有する。

【0053】本発明の請求項28に記載の発明は、前記基板が、透明または半透明の基板であることを特徴とする請求項26または27に記載の有機エレクトロルミネセンス素子の製造方法であり、発光を外部に導き、液晶照明装置、表示デバイス装置用の素子を提供するという作用を有する。

【0054】本発明の請求項29に記載の発明は、前記

接着部材が、低融点ガラス、低融点はん、液晶ポリマーの内のいずれか1つからなることを特徴とする請求項26〜28のいずれかに記載の有機エレクトロルミネセンス素子の製造方法であり、有機導膜層を破壊することなく低温で基板とシールド部材を接着できるという作用を有する。

【0055】本発明の請求項30に記載の発明は、前記接着部材を溶融する工程が、レーザ加工を用いて溶融する工程、または、超音波を用いて溶融する工程の内のいずれかからなることを特徴とする請求項26〜29のいずれかに記載の有機エレクトロルミネセンス素子の製造方法であり、基板とシールド部材の接合部を局部的に加熱するため、積層構造体の温度上昇を抑え、優れた発光特性と外部からの水分や酸素を遮断して信頼性が優れる有機エレクトロルミネセンス素子を提供できるという作用を有する。

【0056】(実施の形態1)以下に本発明の実施の形態について、図を用いて説明する。

【0057】図1は本発明の一実施の形態における有機エレクトロルミネセンス素子の要部断面図である。

【0058】基板1としては、透明又は半透明なガラス、PET(ポリエチレンテレフタレート)、ポリカーボネート、非晶質ポリオレフィン等が用いられる。また、基板1はこれらの材料を薄層とした可撓性を有するものやフレキシブル基板1でもよい。

【0059】また、陽極2としては、ITO、ATO(Sbをドーパした $\text{SnO}_2$ )、AZO(Alをドーパした $\text{ZnO}$ )等が用いられる。

【0060】また、有機導膜層3は、発光層5のみの単層構造の他に、正孔輸送層4と発光層5又は発光層5と電子輸送層(図示せず。)の2層構造と、正孔輸送層4と発光層5と電子輸送層の3層構造のいずれの構造でもよい。但し、このような2層構造又は3層構造の場合には、正孔輸送層4と陽極2が、又は電子輸送層と陰極6が接するように積層して形成される。

【0061】また、発光層5としては、可視域で蛍光特性を有し、かつ成膜性の良い蛍光体からなるものが好ましく、 $\text{Alq}_3$ やBe-ベンゾキノリノール(BeBq<sub>2</sub>)の他に、2,5-ビス(5,7-ジメチルベンチル-2-ベンゾオキサゾリル)-1,3,4-チアジアゾール、4,4'-ビス(5,7-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル)スチルベン、4,4'-ビス(5,7-ジメチル-2-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル)スチルベン、2,5-ビス(5,7-ジメチルベンチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフェン、2,5-ビス([5- $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル]-2-ベンゾオキサゾリル)チオフェン、2,5-ビス[5,7-ジメチル-2-ベンチル-2-ベンゾオキサゾリル]-3,4-ジフェニルチオフェン、2,5-ビス(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)チオフェ

ン、4、4'-ビス(2-ベンゾオキサゾリル)ビフェニル、5-メチル-2-[2-(4-(5-メチル-2-ベンゾオキサゾリル)フェニル)ベンゾオキサゾリル、2-[2-(4-クロロフェニル)ビニル]ナフト[1, 2-d]オキサゾール等のベンゾオキサゾール系、2, 2'-biphenyleneジビニル-ビスベンゾチアゾール等のベンゾチアゾール系、2-[2-(4-(2-ベンゾイミダゾリル)フェニル)ベンゾイミダゾール、2-[2-(4-カルボキシフェニル)ビニル]ベンゾイミダゾール等のベンゾイミダゾール系等の蛍光増白剤や、トリス(8-キノリノール)アルミニウム、ビス(8-キノリノール)マグネシウム、ビス(ベンゾ[f]-8-キノリノール)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリノール)アルミニウムオキシド、トリス(8-キノリノール)インジウム、トリス(5-メチル-8-キノリノール)アルミニウム、8-キノリノールリチウム、トリス(5-クロロ-8-キノリノール)ガリウム、ビス(5-クロロ-8-キノリノール)カルシウム、ポリ[亜鉛、ビス(8-ヒドロキシ-5-キノリノール)メタン]等の8-ヒドロキシキノリン系金属錯体やジリチウムエビンドリジオン等の金属キレート化オキシノイド化合物や、1, 4-ビス(2-メチルスチリル)ベンゼン、1, 4-(3-メチルスチリル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-メチルスチリル)ベンゼン、ジスチリルベンゼン、1, 4-ビス(2-エチルスチリル)ベンゼン、1, 4-ビス(3-エチルスチリル)ベンゼン、1, 4-ビス(2-メチルスチリル)2-メチルベンゼン等のスチリルベンゼン系化合物や、2, 5-ビス(4-メチルスチリル)ピラジン、2, 5-ビス(4-エチルスチリル)ピラジン、2, 5-ビス(2-(1-ナフチル)ビニル)ピラジン、2, 5-ビス(4-メチルオキシスチリル)ピラジン、2, 5-ビス[2-(4-フェニル)ビニル]ピラジン、2, 5-ビス(2-(1-ビレニル)ビニル)ピラジン等のジスチリルピラジン誘導体や、ナフトリミド誘導体や、ペリレン誘導体や、オキサジアゾール誘導体や、アルダジン誘導体や、シクロペンタジエン誘導体や、スチリアルミン誘導体や、クマリン系誘導体や、芳香族ジメチルジエチル誘導体等が用いられる。さらに、アントラセン、サリチル酸塩、ピレン、コロネン等も用いられる。

【0062】また、正孔輸送層4としては、正孔移動度が高く、透明で成膜性の良いものが好ましくTPD等のトリフェニルアミン誘導体の他に、ポリフイン、テトラフェニルボルフィン類、フタロシアニン、銅フタロシアニン、チタニウムフタロシアニンオキシド等のポリフイン化合物や、1, 1'-ビス[4-(ジ-トリアルアミノ)フェニル]シクロヘキサン、4, 4', 4'-トリメチルトリフェニルアミン、N, N, N', N'-テトラキス(トリアル)P-フェニレンジアミ

ン、1-(N, N-ジ-トリアルアミノ)ナフタレン、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)-2-2'-ジメチルトリフェニルメタン、N, N, N', N'-テトラフェニル-4, 4'-ジアミノビフェニル、N, N'-ジフェニル-N, N'-ジ-メトリル-4, N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-4, 4'-ジアミン、4'-ジ-メトリル-Ni(II)フェニル-N-フェニルカルバゾール等の芳香族第三級アミンや、4-ジ-トリアルアミノスチルベン、4-(ジ-トリアルアミノ)-4'-[4-(ジ-トリアルアミノ)スチリル]スチルベン等のスチルベン化合物や、トリアル誘導体や、オキサジアゾール誘導体や、イミダゾール誘導体や、ポリアリールカルボン誘導体や、ピラゾリン誘導体や、ピラゾロン誘導体や、フェニレンジアミン誘導体や、アニールアミン誘導体や、アミノ置換カルボン誘導体や、オキサゾール誘導体や、スチリルアントラセン誘導体や、フルオレン誘導体や、ヒドラゾン誘導体や、シラザン誘導体や、ポリシラン系アニリン系重合体や、高分子オリゴマーや、スチリアルミン化合物や、芳香族ジメチルジエチル系化合物や、ポリ3-メチルチオフェン等の有機材料が用いられる。また、ポリカーボネート等の高分子中に低分子の正孔輸送層4用の有機材料を分散させた、高分子分散系の正孔輸送層4も用いられる。

【0063】また、電子輸送層としては、1, 3-ビス(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾリルフェニレン(OXD-7)等のジョキサジアゾール誘導体、アントラキ-ジメチル誘導体、ジフェニルキノリン誘導体等が用いられる。

【0064】また、陰極6としては、Al、In、Mg、Ti等の金属や、Mg-A1合金、Mg-In合金等のMg合金や、Al-Li合金、Al-Sr合金、Al-Ba合金等のAl合金等が用いられる。特に、本発明の1つであるAl-Mg合金あるいはAl-Li-Mg合金は、低仕事関数でしかも耐食性の優れた金属であり、特に有効である。

【0065】又、上記陰極6上に導電率の高い導電層を積層した構造でも良い。このとき導電層は銅、銀、金、アルミニウム、鉄、ニッケル、モリブデン、白金の内いずれか1種類又はこれらの合金、あるいは、これらの金属を含む合金からなることとしたものであり、陰極の電気抵抗を減減して、陰極毎の電流値の違いによる発光輝度のばらつきを防止できるという作用を有する。

【0066】また、保護膜7としての絶縁性化合物層は、GeO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、MoO<sub>3</sub>等の酸化物や、AlN、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>等の窒化物や、PET等の熱可塑性有機高分子等が用いられるが、特にGeO<sub>2</sub>が好ましい。

【0067】本発明の特徴の一つは、ステンレスやガラス等のシールド部材8を用い、これを基板1に融点ガラス、低融点はん、あるいは、液晶ポリマー等の接着



層9で接着し、有機遷移E元素を封止していることである。低融点ガラスとしては、 $Pb-B-Sn-Si-Al-O$ 系のT187及び $Sn-P-Pb-O-F$ 系の低融点ガラス、あるいは、 $Pb-Sn-P-O-C$ 系低融点ガラス(L. Hu & Z. Jiang Phys. Chem. Glasses 35 (1993) 38)や $Pb-O-Sn-O-P-O_2$ 系の低融点ガラスを用いることができる。又、低融点はんだとしては、融点が500℃以下のはんだで、錫-鉛系合金、錫-アンチモン系合金、ヒマス系合金等が用いられる。特に、錫-鉛系合金の中では価昂すむセラソルザ(No. 123, No. 143, No. 186, No. 224, No. 246)が好適に用いられる。さらに、シールド部材8と有機エレクトロルミネセンス素子が形成された基板1とが直接低融点ガラスによって接着されもよい。低融点ガラスとの濡れ性により良くすために例えば、 $SiO_2$ 、 $SiO$ 等のバッファ層を基板1またはシールド部材8の一方に形成した構造であってもよい。

【0068】シールド部材8と基板1との接着は低融点ガラス、低融点はんだ以外にも、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂等の高分子の接着剤と比べて数段優れた耐湿性を有する液晶ポリマーを用いてはほぼ同等の効果があることを確認している。本発明で用いられる液晶ポリマーとは棒状の剛直な高分子であり芳香族ポリエステルの骨格を持つものが多いがアミド結合やエーテル結合を含むものもある。詳しくは高分子学会編「高分子」1994年10月号の特集に記載がある。液晶高分子は固化時に構造変化がほとんどなく固化速度が速い、収縮率が小さい、ガスバリアー性が高いなどの長所があり、カーボラダム社、コグク社、ヘキストセラニクス社などによって始められ、商品名ベクトラン、ロッドラン、ザイダ等、多くのメーカーから発売されている。しかしながら、これらのものは射出成形、繊維、フィルム等へ応用が始まったばかりであり、特に本発明の有機エレクトロルミネセンスの封止用の樹脂接着剤としては具体的に検討されておらず、最適な使用法及び効果も予測することはできなかった。本発明者らは種々の検討の結果、有機エレクトロルミネセンスの封止用樹脂として用いると従来の樹脂の性能を超えた予想外の効果を得ることができた。

【0069】さらに、本発明により製造される有機エレクトロルミネセンス素子の構成は特に限定されるものではなく、例えば、上記に示した陰極2/正孔輸送層4/発光層5/陰極6以外の構造、陰極2/発光層5/陰極6の単層型素子や陰極2/発光層5/電子輸送層/陰極6の2層型構造及び陰極2/正孔輸送層4/発光層5/電子輸送層/陰極6の3層型構造であってもよい。

【0070】また、保護膜としての絶縁性化合物層7の膜厚を管理することにより、また、上に、特に、絶縁性化合物層7の上に金属導電膜を積層することにより、さら

に、信頼性が向上する。

【0071】次に、本発明の有機エレクトロルミネセンス素子の製造方法を以下に説明する。

【0072】まず、公知の方法によりガラス等の基板1上に、ITO等からなる陰極2、TPD等からなる正孔輸送層4、 $Alq_3$ 等からなる発光層5、 $Al-Li$ 合金等からなる陰極6を、抵抗加熱蒸着法やイオンビームスパッタ法等により順次成膜し、積層する。また、陰極6上にGeO等からなる絶縁性化合物層7を形成してもよい。

【0073】次に、接着工程として、基板1に低融点ガラス、あるいは、低融点はんだによりシールド部材8を接着する。

【0074】低融点ガラス、あるいは、低融点はんだによりシールド部材8を接着する方法としては、レーザ光や超音波を用いる方法がある。

【0075】レーザ光を用いる方法では、低融点ガラス、低融点はんだ、あるいは、液晶ポリマーが付着されたシールド部材8を基板1上の所定の位置に固定した後、再度低融点ガラス、あるいは、低融点はんだ部分、又はシールド部材8又は基板1の接着部にレーザ光を照射して、低融点ガラス、あるいは、低融点はんだを溶融して、基板1とシールド部材8を接着する。

【0076】超音波はんだ付け装置を用いる方法では、まずシールド部材8の基板1との接着部に超音波はんだ付け装置により低融点はんだを溶融して付着させ、シールド部材8を基板1上の所定の位置に固定した後、再度低融点はんだ部分を超音波はんだ付け装置により溶融して、基板1とシールド部材8を接着する。

【0077】超音波、又は、レーザ光を用いて、極めて短時間で基板1とシールド部材8を接着できるとともに、加熱温度を低く、かつ、局部的に限定できるので、有機エレクトロルミネセンス素子の破壊を防ぐことができる。

【0078】次に、実施の形態1のさらに具体的な構成を示す。まず、全面にITO膜が形成されたガラスの基板1に所定のパターン形状を形成するように、ITO膜2(膜厚160nm)を塩酸を用いてエッチングする。この基板1を洗剤(セミコクリーン、フルウチ化学社製)で5分間超音波洗浄した後、純水で10分間超音波洗浄し、さらにアンモニア過酸化水素溶液(1:1:5)で5分間超音波洗浄した後、最後に70℃の純水で5分間超音波洗浄を行い、窒素フローにて水分を飛ばし、最後に250℃の温度で加熱し乾燥させる。この様に洗浄した基板1を抵抗加熱蒸着装置内にセットし、チャンバー内を $2 \times 10^{-6}$  Torr以下の真空度まで減圧した後、TPDを蒸着源として約500Åの正孔輸送層4を形成する。続いて、 $Alq_3$ を蒸着源として約750Åの発光層5を形成する。蒸着速度は特に限定するわけではないが、今回は共に2Å/sで行った。次に、同一

真空層内に15at%のLiを含むAl-Li合金を蒸着源とし、2000Åの膜厚の陰極6を形成する。さらにGeOを蒸発源として、3000Åの膜厚の陰極7を形成する。次に、この素子が形成された基板1を真空チャンバーから取り出し、以下に示す要領で素子の外側にシールド部材8を形成した。まず、シールド部材8にはSUS303 (Fe-Cr-Ni合金) を使用し、基板1と接する部分に低融点ガラスを塗布した。低融点ガラスには商品名T187、岩城硝子(株)製を用い、300メシ(43μm以下)の粒度とした後、酢酸イソアミルに1%のニトロセルローズを混合させた有機バインダーと重量濃度で12(低融点ガラス)対1(有機バインダー)の割合で混合させ、ハケで接合部分に塗布した。上記塗布終了後、有機バインダーの溶媒を気化させる目的で110℃の温度で10分程度乾燥させた。次いで、このシールド材を電気炉で450℃、15分間加熱して低融点ガラスを溶解させた後取り出して素子が形成されたガラスの基板1に重ね合わせ封止を完成させた。なお、ガラスの基板1とシールド部材8との接合の際には、素子の温度が上昇しないように熱伝導性の良い大きな銅板で行い、素子の温度がなるべく上昇しないように努めた。この様に、シールド部材8が低融点ガラスによって接合された有機エレクトロルミネセンス素子を得ることができる。

【0079】(実施の形態2) まず、実施の形態1と同様の方法で、シールド部材8を接合する前までの有機エレクトロルミネセンス素子を作製する。その後、10μm以下の粉末にしたSn-Pb-O系系の低融点ガラス(昭栄化学工業社製)をメタルコートと重量濃度で1:1の割合に混合し、ペースト状にしたものをシールド部材8となるHOY A製の1mm厚の白板ガラスに塗布する。白板ガラスは、サンドブラスト法により有機エレクトロルミネセンス素子の構成部分と対向する部分を0.3mmくらい削いだ。これにより、シールドガラスが有機エレクトロルミネセンス素子に接触して破壊することを防ぐことができる。なお、サンドブラスト法に変わりホーニング法を用いても良い。次に、有機溶剤を気化させるため、一度100℃で10分間の乾燥工程を行った後、電気炉で300℃、10分間加熱し、取り出して素子が形成されているガラスの基板1に重ね合わせ接合する。以上の方法でガラスをシールド部材8に用いた有機エレクトロルミネセンス素子を完成させることができる。尚、今回使用した低融点ガラスの融点は270℃であるが、組成を調整することで任意の融点のガラスを得ることが可能である。

【0080】(実施の形態3) 図6は、レーザを用いて接着層を接着させる製造方法を示す構成図である。本実施の形態では、YAGレーザを用いた溶接の一例を示す。実施の形態1と全く同様な方法で素子を形成した後、Sn-Pb-O系等の低融点ガラス9をシ-

ールド部材8となる白板ガラスに実施の形態1で示したのと同じ方法で塗布する。YAGレーザ13(ミヤチテクノス社製、型名ML-2330A)から出た光を反射ミラー14で屈折させレンズ15に入射させる。レンズ15によって集光させられた光をX-Yテーブルによって素子を動かしながらシールド部材8の外側から当て低融点ガラスを溶解、接着させる。レーザを用いて接着層を有化させる場合、基板とシールド部材の接着面は、接着部材の融点と同等の温度にまで加熱される必要がある。一方、有機薄膜層は、熱により損傷を受けやすい。本発明によれば、この接着面を局所的に加熱できるので、有機薄膜層を破壊することなく、確実に基板とシールド部材を接着できる。本発明者らは、接着部材の融点、および、局所的な温度としての作業温度が500℃以下であれば、本実施例中において使用される有機薄膜層に損傷を与えることなく基板とシールド部材を接着できることを見いだした。

【0081】本実施の形態ではYAGレーザを用いた例を挙げて示したが、他のCO<sub>2</sub>レーザ、エキシマレーザであっても良い。重要なのは、各々のレーザの持つ波長がシールド基板1や低融点ガラスと吸収を起し、低融点ガラスを溶解できれば良いのであって、それによって基板1材料、シールド部材8、低融点ガラス、レーザを選択すればよい。例えば、レーザの波長に対して低融点ガラスが吸収すれば低融点ガラス自身が溶解、レーザの波長をシールド部材8が吸収すればシールド部材8が暖まりその熱が低融点ガラスに伝わって溶解、レーザの波長を素子が形成されている基板1が吸収すればそれが暖まり、低融点ガラスに伝わって溶解する。したがって、レーザ、低融点ガラス、基板1、シールド部材8の全てにおいて特に限定するものではない。

【0082】(実施の形態4) スパッタリング法により、ガラスの基板1上に膜厚160nmのITO膜を形成した後、ITO膜上にレジスト材(東京応化社製、OFPR-800)をスピンコート法により塗布して厚さ10μmのレジスト膜を形成し、マスク、露光、現像してレジスト膜を所定の形状にパターンニングした。次に、このガラスの基板1を60℃で50%の塩酸中に浸漬して、レジスト膜が形成されていない部分のITO膜をエッチングした後、レジスト膜を除去し、所定のターンのITO膜からなる陽極2が形成されたガラスの基板1を得た。

【0083】次に、このガラスの基板1を、洗剤(ルウチ化学社製、セミクリーン)による5分間の超音波洗浄、純水による10分間の超音波洗浄、アモニア水1(体積比)に対して過酸化水素水1と水5を混合した溶液による5分間の超音波洗浄、70℃の純水による5分間の超音波洗浄の順に洗浄処理した後、窒素フローでガラスの基板1に付着した水分を除去し、さらに250℃に加熱して乾燥した。

【0084】乾燥したガラスの基板1の陽極2側の表面に、 $2 \times 10^{-6}$  Torr以下の真空度まで減圧した低抵抗加熱蒸着装置にて、正孔輸送層4としてTPDを約50nmの膜厚で形成した。

【0085】次に、同様に低抵抗加熱蒸着装置にて、正孔輸送層4上に発光層5としてAlq<sub>3</sub>を約75nmの膜厚で形成した。尚、TPDとAlq<sub>3</sub>の蒸着速度は、共に0.2nm/sであった。

【0086】次に、同様に低抵抗加熱蒸着装置にて、発光層5上に15at%のLiを含むAl-Li合金を蒸着源として、陰極6を200nmの膜厚で成膜した。

【0087】次に、同様に低抵抗加熱蒸着装置にて、陰極6上にGeOを蒸着源として、絶縁性化合物層7を約3μmの膜厚で形成した。

【0088】次に、絶縁性化合物層7を形成したガラスの基板1を蒸着装置内から取り出し、白板ガラス(HOYA社製、板厚1mm)からなるシールド部材8のガラスの基板1との接着部に、超音波はんだ付け装置(旭硝子社製、サンボンダーUSM-1V)を用いて、周波数50kHz、加熱温度150℃の条件で低融点はんだ(旭硝子社製、セザルザNo.123)を付着させた後、シールド部材8をガラスの基板1上に固定し、再度白板ガラスに付着した低融点はんだを超音波はんだ付け装置により、周波数50kHz、加熱温度150℃、振動付加時間20〜30秒の条件で溶融して、ガラスの基板1とシールド部材8を接着した。

【0089】以上に方法により有機エレクトロルミネセンス素子を作製し、これを実施の形態4とした。

【0090】(実施の形態5)実施の形態1と同様に、ITO膜からなる陽極2と、TPDからなる正孔輸送層4と、Alq<sub>3</sub>からなる発光層5と、Al-Li合金からなる陰極6と、GeOからなる絶縁性化合物層7が積層されたガラスの基板1を作製した。

【0091】次に、絶縁性化合物層7を形成したガラスの基板1を蒸着装置内から取り出し、サンドブラスト法により中央部に深さ0.3mmの凹状部を形成した白板ガラス(HOYA社製、板厚1mm)からなるシールド部材8のガラスの基板1との接着部に、超音波はんだ付け装置(旭硝子社製、サンボンダーUSM-1V)を用いて、周波数50kHz、加熱温度250℃の条件で低融点はんだ(旭硝子社製、セザルザNo.246)を付着させた後、シールド部材8をガラスの基板1上に固定し、再度白板ガラスに付着した低融点はんだに、YAグレザ照射装置(ミヤチテクノス社製、ML-2330A)を用いてレーザ光を照射し、低融点はんだを溶融して、ガラスの基板1とシールド部材8を接着した。

【0092】以上に方法により実施の形態1と同様な有機エレクトロルミネセンス素子を作製し、これを実施の形態5とした。

【0093】(比較例1)実施の形態1、2、3、4、

5で示した本発明の有機エレクトロルミネセンス素子の効果を確認するため、シールド部材8とガラスの基板1との接着にエポキシ樹脂を用いた従来の有機エレクトロルミネセンス素子を作製し、ダークスポットの成長を比較した。従来の有機エレクトロルミネセンス素子に使われたエポキシ樹脂は、主剤にECR-7125、硬化剤にECH-7125(共に住友ベークライト社製)をそれぞれ10:6の割合で混合させたものを用い、50℃で12時間かけて硬化させた。また、シールド部材8には実施の形態1で示したものと同一HOYA製白板ガラスを用いた。比較のための有機エレクトロルミネセンス素子は、接着に用いた樹脂以外は材料、構成、成膜条件全て同じとした。これら3つの素子を60℃で95%の環境湿度の中で保存し、ダークスポットの成長を観察した。

【0094】実施の形態1、2と比較例1の3つの有機エレクトロルミネセンス素子におけるダークスポットの経時変化を検討するため、各々を60℃、湿度95%の恒温恒湿槽内に保存し、所定の保存期間毎にダークスポットの平均直径を顕微鏡観察により決定した。その結果を図7を用いて説明する。図7は、本発明の実施の形態における保存期間とダークスポットの成長との関係図である。図より明らかなように、シールド部材8の接着に低融点ガラスを用いた本発明は共にエポキシ樹脂を接着に用いた従来の有機エレクトロルミネセンスと比べてダークスポットの成長が著しく抑えられていることが判る。低融点ガラスを接着剤として用いた本発明によれば有機エレクトロルミネセンス素子の長寿命化を達成できる。

【0095】有機エレクトロルミネセンス素子は高い耐熱性を有しておらず従って接着に用いる低融点ガラスは低い温度で融着可能であることが求められる。そのため、有機エレクトロルミネセンス素子の特性上ガラスを溶融させるための作業温度は50℃以下が好ましいが、材質は特に限定するものではなく、有機樹脂より耐湿性が良いものであればどのようなものであっても良い。

【0096】実施の形態4、5と比較例1の3つの有機エレクトロルミネセンス素子におけるダークスポットの経時変化を検討するため、各々を60℃、湿度95%の恒温恒湿槽内に保存し、所定の保存期間毎にダークスポットの平均直径を顕微鏡観察により決定した。その結果を図8に示す。

【0097】図8は保存期間とダークスポットの平均直径との関係図である。この図に示したように、比較例1の有機エレクトロルミネセンス素子が保存期間とともにダークスポットの平均直径が大きくなるのに対して、実施の形態4、および、5の有機エレクトロルミネセンス素子は、有機エレクトロルミネセンス素子にとって極めて厳しい60℃、湿度95%という環境下においてもダ

ークススポットの平均直径に大きな変化が認められず、ダークスポットの成長が防止されていることが判明した。特に、第1実施例の有機エレクトロルミネセンス素子については、ダークスポットの成長はほぼ完全に防止されていることが明らかとなった。

【0098】(実施の形態6)図2は、本発明の一実施の形態における有機エレクトロルミネセンス素子の要部断面図である。

【0099】図2において、7は保護膜、7aは最下層、7bは上部層、8はガラスキャップ、9は接着層であり、基板1、陽極2、有機薄膜層3、正孔輸送層4、発光層5、陰極6は前述と同様である。

【0100】本実施の形態における有機エレクトロルミネセンス素子が、第1実施の形態と異なっているのは、基板1上に形成された保護膜8が絶縁性化合物からなる最下層7aと、最下層7a上に形成された上部層7bとを備えた、少なくとも2層以上の積層膜で形成されているとともに、基板1上に接着材9によって接着されたガラスキャップ8を備えており、保護膜7とガラスキャップ8によって、少なくとも有機薄膜層3と陰極6との外表面を封止して、有機薄膜層3や陰極6への水分や酸素の進入を完全に遮断していることである。

【0101】上記構成を有する本実施の形態における有機エレクトロルミネセンス素子の動作は、従来例と同様のものであるため説明は省略する。

【0102】以上のように本実施の形態によれば、少なくとも最下層に絶縁性化合物層7を有する2層以上の積層膜からなる保護膜とガラスキャップにより、陰極6や有機薄膜層3への水分や酸素の進入を完全に遮断することによって、発光層5におけるダークスポットの成長を抑制することが可能になる。

【0103】また、ガラスキャップによって外的要因による保護膜、陰極6、有機薄膜層3、陽極2の損傷を防止することができる。

【0104】尚、本実施の形態においては、保護膜を絶縁性化合物層7aと、絶縁性化合物層7a上に形成した金属膜の2層構造とすれば、保護膜の形成を容易にできるとともに、発光輝度の経時的な低下をより効果的に防止することができる。

【0105】さらに、本実施の形態においては、有機薄膜層3が正孔輸送層4と発光層5からなる2層構造の場合について説明したが、その構造については前述のように特にこれに限定されるものではない。

【0106】具体的に、実施の形態6における構成を説明する。前述の実施の形態の例と同様に、ガラスの基板1上にITO膜からなる陽極2と、TPDからなる正孔輸送層4と、A1q<sub>3</sub>からなる発光層5と、A1-L1合金からなる陰極6が積層された有機エレクトロルミネセンス素子を2つ作製した。

【0107】この内の1つには、ガラスの基板1上に少

なくとも正孔輸送層4と発光層5からなる有機薄膜層3と陰極6が封止されるように、イオンビームスパッタ法によりGeO膜からなる保護膜を3μmの膜厚で形成し、シールド部材8を接合する前までの有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。これを実施の形態6とする。

【0108】尚、抵抗加熱蒸着法によりGeO膜を形成したが、これは同一蒸着装置内で連続してGeOとAgを成膜することにより、これらを成膜する間での保護膜中へのダストの進入や付着を防止できるためである。また、GeO膜の成膜方法については、一般的に抵抗加熱抵抗加熱蒸着法よりもイオンビームスパッタ法の方が膜内の内部応力を低減できる。

【0109】(実施の形態7)実施の形態6と同様にして、ガラスの基板1上に少なくとも正孔輸送層4と発光層5からなる有機薄膜層3と陰極6が封止されるように、抵抗加熱抵抗加熱蒸着法によりGeO膜を1μmの膜厚で形成した後、このGeO膜上に抵抗加熱抵抗加熱蒸着法によりAg膜を2μmの膜厚で形成し、シールド部材8を接合する前までの有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。これを実施の形態7とする。

【0110】以上の2種類の有機エレクトロルミネセンス素子を実施の形態2と同様の方法でシールド部材を形成し、2種類の有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【0111】以上の方法により得られた2種類の有機エレクトロルミネセンス素子について、陽極2と陰極6の間に15mA/cm<sup>2</sup>の定電流を印加して、連続発光試験を行い、発光時間に対する発光輝度の変化を検討した。その結果を図9を用いて説明する。

【0112】図9は連続発光試験における発光時間と相対輝度との関係図である。尚、図9において相対輝度とは、連続発光試験の開始時における発光輝度を1として、各発光時間における発光輝度を相対値として示したものである。この図に示したように、保護膜をGeO膜単体で形成した実施の形態6は、保護膜が3μmであるにもかかわらず、保護膜をGeO膜とAg膜の2層構造とした実施の形態7のほうが、さらに、発光輝度の経時的な低下が小さいことが明らかとなった。

【0113】このような特性の因としてGeO膜とAg膜の熱伝導性が関係しているものと推測される。すなわち、酸化物や窒化物からなる膜は、一般的に金属膜と比べて内部応力が大きく、熱伝導性が低い。したがって、実施の形態6に比べて実施の形態7の方が保護膜の熱伝導性が良く、発光によって生じる熱が、保護膜を介して外部に放熱されやすいと考えられる。有機エレクトロルミネセンス素子においては、発光によって生じる熱の放熱性が悪いと有機薄膜層3の劣化を生じ易い。このような関係から、実施の形態7の方が発光輝度の経時的な低下が小さいのではないかと考えられる。

【0114】以上のような結果から、保護膜7としては酸化物や窒化物の単体よりも、酸化物や窒化物等の絶縁性化合物層からなる最下層7aと金属膜からなる上部層7bとの積層構造の方が、発光特性が優れている。さらに、酸化物や窒化物等と比べて金属の方が成膜性が優れていること等からも、保護膜7の合計膜厚を $3\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ とし、その構成を最下層に形成された絶縁性化合物層7aと絶縁性化合物層7上に形成された金属膜7bとすることによって、低融点ガラス9による接着性が不十分であっても、ダークスポットの成長を完全に抑制するとともに、発光輝度の低下が小さい有機エレクトロルミネセンス素子を実現することが可能になると言える。

【0115】(実施の形態8) 前述の例と同様に、ガラスの基板1上にITO膜からなる陽極2と、TPDからなる正孔輸送層4と、 $\text{Alq}_3$ からなる発光層5と、 $\text{Al-Li}$ 合金からなる陰極6が積層された有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【0116】このガラスの基板1上に少なくとも正孔輸送層4と発光層5からなる有機薄膜層3と陰極6が封止されるように、抵抗加熱素子装置にて、陰極6上に保護膜として、 $\text{GeO}$ 膜を $1\mu\text{m}$ の膜厚で形成した後、連続して $\text{Ag}$ 膜を $14\mu\text{m}$ の膜厚で形成した。

【0117】こうして保護膜を形成したガラスの基板1上に、サンドブラスト法により中央部に深さ $0.3\text{mm}$ の凹状部を形成した板厚 $1\text{mm}$ の白板ガラスからなるガラスキャップを、UV樹脂(協立化学産業社製、ワードロックNO. 856)を接着材として1ジュールの紫外線を照射することにより硬化させて接着し、図2に示したような有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【0118】この有機エレクトロルミネセンス素子を、 $85^\circ\text{C}$ 、湿度 $85\%$ の条件の恒温恒湿槽内に保存し、保存期間に伴うダークスポットの形状の変化を検討した。尚、ダークスポットの形状の経時変化は、所定の時間毎に有機エレクトロルミネセンス素子を恒温恒湿槽から取り出し、実施の形態6、7と同様な方法で発光させた状態で、顕微鏡観察により各ダークスポットの直径を計測し、平均値を求めた。

【0119】(比較例2) また、比較のため保護膜として $\text{Ag}$ 膜を形成したことを除いて、実施の形態8と同様に作製した有機エレクトロルミネセンス素子を作製し、これを比較例2とした。

【0120】実施の形態8および比較例2の有機エレクトロルミネセンス素子をともに $85^\circ\text{C}$ 、湿度 $90\%$ の恒温恒湿槽内に保存し、保存期間に伴うダークスポットの形状の変化を検討した。尚、ダークスポットの形状の経時変化は、前述と同様な方法により、所定の保存期間が経過した後のダークスポットの平均直径として求めた。その結果を図10を用いて説明する。

【0121】図10は、実施の形態8及び比較例2の有機エレクトロルミネセンス素子の保存試験における保存

期間とダークスポットの平均直径との関係図である。この図に示したように、 $85^\circ\text{C}$ 、湿度 $90\%$ という実施の形態6、7の評価条件より厳しい、有機エレクトロルミネセンス素子にとって極めて厳しい環境下であっても、ダークスポットの成長はほとんど認められないことが明らかとなった。

【0122】また、この図に示したように、比較例2に対して実施の形態8の有機エレクトロルミネセンス素子では、保存試験の初期からダークスポットの成長が抑制されていることが明らかとなった。

【0123】以上のように、従来の酸化物のみから形成された保護膜を用いる場合に比べて、本実施例のようには、最下層に形成された酸化物等の絶縁性化合物層7と、絶縁性化合物層7上に形成された金属膜からなる積層構造の保護膜を用い、さらにシールド部材を低融点ガラスで接着することにより、ダークスポットの成長を抑制できることが実証された。

【0124】(実施の形態9) 図3は、本発明の一実施の形態における有機エレクトロルミネセンス素子の要部断面図である。

【0125】図3において、10はカーボン薄膜であり、基板1、陽極2、有機薄膜層3、正孔輸送層4、発光層5、陰極6、保護層7、シールド部材8、及び接着層9は前述と同様のものであるため、同一の符号を付して説明を省略する。

【0126】本実施の形態における有機エレクトロルミネセンス素子が、従来例と異なっているのは、陽極2の上面にカーボン薄膜10が形成されていることであり、陽極2と有機薄膜層3はカーボン薄膜10を介して接合されている。

【0127】カーボン薄膜10は前述した陽極の仕事関数より小さいため、有機薄膜層3とのエネルギーギャップが小さくなり、ホール注入性が向上し発光効率が上がる。また、カーボン薄膜10は前述した陽極2と比較して、有機薄膜層3との密着性が良好であるため、均一発光性に優れ、且つ安定性に優れたものである。

【0128】ここで、カーボン薄膜はカーボンより構成される薄膜であって、たとえば、カーボンを使用したスパッタリングにより形成される。カーボンターゲットとしては、特に限定するものではないが、等方性グラファイト、異方性グラファイト、ガラス状カーボン等があり、特に、純度の高い等方性グラファイトが適している。

【0129】また、カーボン薄膜がスパッタリング法によって形成される際、電極抵抗を制御するために、窒素あるいは水素と、アルゴンとの混合ガス雰囲気下で反応性スパッタリングが行われる。

【0130】また、一般に、スパッタリング法などによる薄膜形成技術において、 $50\text{\AA}$ オングストローム以下の薄い膜厚では膜質が島状構造となり、均質な膜質が得ら

れない。そのため、50オングストローム以下の膜厚においては、電気抵抗が高くなり、したがって、電流は流れず、その結果、発光しない。

【0131】他方、1000オングストローム以上の膜厚においては、カーボン薄膜10が黒っぽくなり、その結果、Eし光のガラス面からの透過率が低下する。

【0132】ここで、カーボン薄膜10の黒っぽさ、すなわち、光の吸収はコントラストupに有効であり、上記、電気抵抗、透過率、コントラストを考慮して、50オングストロームから500オングストロームが最適である。

【0133】さらに、図3には陽極上にカーボン薄膜が形成されたときのみを示したが、カーボン薄膜単層で陽極としてもかまわない。

【0134】次に、実施の形態9の具体的な構成を示す。市販のITO付きガラスの基板（日本板硝子製、P110E-H-PRX）を王水によりエッチングしITOを所望のパターンに形成した後、潜在（ユアイ化）14、ホワイト7-1）で1時間超音波洗浄、続いてイオン交換水で1時間超音波洗浄、続いてアセトンで30分超音波洗浄、続いてエタノールで1時間超音波洗浄、続いて沸騰エタノール中に5分間浸漬し、自然乾燥する。洗浄後の基板をDCマグネトロンスパッタ装置（730Hアルナ製）内の基板ホルダーにセットし、チャンバー内を $8 \times 10^{-7}$  Torr以下の真空度まで減圧した後、東洋ソーダ製カーボンターゲットを用い、窒素／アルゴン混合ガス（窒素2、5%）圧3mTorr、基板温度150℃でカーボンをスパッタし成膜した。この時スパッタリング時間にてカーボン膜厚を50オングストローム、100オングストローム、500オングストロームの3種類を各2枚作製した。

【0135】これらの基板をチャンバー内より取り出し、抵抗加熱蒸着装置内にセットし、チャンバー内を $2 \times 10^{-6}$  Torr以下の真空度まで減圧した後、TPD

を蒸着源とし約500Åの正孔輸送層4を形成する。続いて、Alq<sub>3</sub>を蒸着源として約750Åの発光層5を形成する。蒸着速度は特に限定するわけではないが、今回は共に2Å/sで行った。次に、同一真空室内にて15at%のLiを含むAlLi合金を蒸着源とし、200Åの膜厚の陰極6を形成する。次に、この素子が形成された基板1を真空チャンバーから取り出し、3種類の基板の各1枚を、以下に示す要領で素子の外側にシールド部材8を形成した。

【0136】白板ガラス（HOYA社製、板厚1mm）からなるシールド部材8のガラスの基板1との接着部に、超音波はんだ付け装置（旭硝子社製、サンボンダーUSM-1V）を用いて、周波数50kHz、加熱温度150℃の条件で低融点はんだ（旭硝子社製、セラソルザNo.123）を付着させた後、シールド部材8をガラスの基板1上に固定し、再度白板ガラスに付着した低融点はんだを超音波はんだ付け装置により、周波数50kHz、加熱温度150℃、振動付加時間20〜30秒の条件で溶融して、ガラスの基板1とシールド部材8を接着した。

【0137】以上に方法により有機エレクトロルミネセンス素子を作製し、これを実施の形態9とした。

【0138】次に、シールド部材8を形成した3種類の有機エレクトロルミネセンス素子を60℃で90%RHの環境下に保存し、未発光部の増加状態を観察した。

【0139】（比較例3）ここで比較のため、実施の形態9と同等であるが、カーボン膜を形成しない有機エレクトロルミネセンス素子を作製し、比較例3とした。

【0140】実施の形態9と比較例3の有機エレクトロルミネセンス素子を60℃90%RHの環境下に100時間保存し、初期状態からの未発光部の増加状態を観察した。結果を（表1）に示す。

【0141】

【表1】

	カーボン 膜厚	初期発光（10V印加）		60℃90%RH100時間経過後	
		輝度A'7pt	未発光部数	輝度A'7pt	未発光部数
実施例 9	50Å	±3%	20個以下	±3%	20個以下
	100Å	±3%	20個以下	±3%	20個以下
	500Å	±2%	20個以下	±2%	20個以下
比較 例 3	0Å	±5%	30〜50個	±5%	30〜50個

【0142】（表1）に示したように、本発明の実施の形態9の有機エレクトロルミネセンス素子では、初期状態での輝度バラツキが、±3%以下、未発光部数が20個以下であるが、比較例3は輝度バラツキが±5%、未発光部数が30個〜50個であった。共に、60℃で

90%RHの環境下に100時間保存しても初期発光状態とほとんど変化はなかった。

【0143】すなわち、カーボン膜の形成により、陽極と有機薄膜層の密着性が向上し、初期の発光状態でカーボン膜の形成しない場合と比較して、輝度のバラツキや

未発光部に差が生じる。

【0144】(実施の形態10) 陰極の組成が、83at%A1, 15at%Li, 2at%Mgになるようにした以外は実施の形態1と同様の方法で有機エレクトロルミネセンス素子を作製し、実施の形態10とした。この有機エレクトロルミネセンス素子の初期発光特性と40℃で90%RH環境下に保存したときのダークスポットの平均直径について観察した。

【0145】(比較例4) 比較のため、陰極の組成が85at%A1, 15at%Li, 1at%Znで他は実施の形態10と同様の条件で有機エレクトロルミネセンス素子を作製したものを比較例4とした。

【0146】(比較例5) さらに、陰極の組成が83at%A1, 15at%Li, 2at%Znで他は実施の形態10と同様の条件で有機エレクトロルミネセンス素子を作製したものを比較例5とした。

【0147】実施の形態10と同様に初期発光特性と40℃で90%RH環境下に保存したときのダークスポットの平均直径について観察した。結果を図13と図14に示す。

【0148】図13は、本発明の実施の形態における輝度と電圧との関係図、図14は、本発明の実施の形態における保存期間とダークスポットの成長との関係図である。

【0149】図13から明らかなように、AlLiMg合金を陰極6に用いた実施の形態10は、AlLi合金を陰極6に用いた比較例4の有機エレクトロルミネセンス素子及びAlLiZn合金を陰極6に用いた比較例5の有機エレクトロルミネセンス素子と比べて輝度特性が向上するのに対して、AlLi合金にZnを添加した陰極6を用いた比較例5の有機薄膜EL素子は、輝度特性が低下し、実施例に対して2~3Vの印加電圧の上昇が見られる。これは、AlLi系合金にMgを加えた陰極6の場合には、仕事関数の増加がないため、輝度特性にほとんど影響しないが、Znを加えた場合、仕事関数が増加するために電圧上昇が起きたと考えられる。実際に、実施の形態10と比較例4、比較例5における陰極6の仕事関数をAC-1(理研計器製)を用いて測定したが、各仕事関数は各々3.6eV、3.65eV、3.8eVとなり、この差が図Xで示した電圧-輝度特性の違いとして現れたと考えられる。

【0150】ただし、図14からわかるように40℃で90%RH環境下に保存したときのダークスポットの平均直径は実施の形態10と比較例4、比較例5の有機エレクトロルミネセンス素子のいづれでほとんど差がなかった。すなわち本発明の実施の形態10の有機エレクトロルミネセンス素子は発光特性が優れ、且つ保存安定性の優れている。

【0151】(実施の形態11) 図4は、本発明の一実施の形態における有機エレクトロルミネセンス素子の要

部断面図、図5は本発明の一実施の形態における有機エレクトロルミネセンス素子の平面図である。である。

【0152】図4、5において、11電極駆動用IC、12はリード線である。基板1、陰極2、有機薄膜層3、正孔輸送層4、発光層5、陰極6、保護層7、シールド部材8、及び接着層9は前述と同様のものであるの、同一の符号を付して説明を省略する。

【0153】図7において、陰極2が形成された基板1上に有機薄膜層3が形成され、有機薄膜層3上に正孔輸送層4、発光層5、陰極6が積層されている。また、基板1上には下地層と下地層上に形成された導電層の2層構造からなるリード線12が、各陰極2又は各陰極6と電極駆動用IC12を接続するように配設されている。リード線上の導電層材料としては銅、銀、金、アルミニウム、鉄、ニッケル、モリブデン、白金の内のいずれか1種類又はこれらの合金、あるいは、これらの金属を含む合金からなることとしたものであり、リード線の電気抵抗を非常に小さくすることができるという作用を有する。

【0154】以上のように本実施の形態によれば、リード線を下地層及び下地層上に形成された下地層よりも導電率の高い導電層からなる2層構造とすることによって、リード線の抵抗を低減し、リード線でのオーム損の違いによる有機薄膜エレクトロルミネセンス素子の発光輝度のばらつきを防止することが可能となる。

【0155】尚、本実施の形態11においては、陰極2と陰極6が直交する線状に形成されたものとしたが、特にこの形状に限定されるものではない。

【0156】ガラスの基板上にスパッタリング法によって厚さ0.16μmのITO薄膜を形成した後、ITO膜上にレジスト材(東京応化社製、OFPR-800)をスピンコート法により塗布して厚さ10μmのレジスト膜を形成し、マスク、露光、現像して、ITO膜上のレジスト膜を所定の形状にパターンニングした。このガラスの基板を60℃で50%塩酸中に浸漬して、レジスト膜が形成されていない部分のITO膜をエッチングしてからレジスト膜を除去し、ITO膜からなる陽極及びリード線の下地層が形成されたガラスの基板を得た。このガラスの基板上の有機薄膜層を形成する部分にのみレジスト材(東京応化社製、OFPR-800)をスピンコート法により塗布して厚さ10μmのレジスト膜を形成し、マスク、露光、現像して、ガラスの基板上に形成されたレジスト膜を所定の形状にパターンニングした。このレジスト膜を形成したガラスの基板を洗剤(フルオロ化学社製、セミコクリーン)で5分間超音波洗浄し、さらに純水で10分間超音波洗浄してから銅めっき液(興亜製薬工業社製、ニューレア)に浸漬して、下地層を電流密度10A/cm<sup>2</sup>でめっきし、リード線の下地層上に厚さ2μmの銅からなる導電層を形成した。この導電層を形成したガラスの基板上のレジスト膜を除去した後、

洗剤（フルウチ化学社製、セミコクリーン）による5分間の超音波洗浄、純水による10分間の超音波洗浄、アンモニア水1に対して過酸化水素水1と水5を混合した水溶液による5分間の超音波洗浄、70℃の純水による5分間の超音波洗浄の順に洗浄処理した後、窒素ブローアでガラスの基板に付着した水分を除去し、さらに250℃に加熱して乾燥した。このように洗浄したガラスの基板の陰極が形成されている部分に蒸着法により、厚さ0.05μmのTPD薄膜からなる正孔輸送層を形成し、さらに正孔輸送層の上面に蒸着法により0.075μmのAl<sub>1</sub>q<sub>3</sub>薄膜からなる発光層を形成した後、発光層の上面に所定のマスクを施し、2元素蒸着法により厚さ0.25μmのMg-Ag合金薄膜からなる陰極を形成した。このようにして陰極が形成されたガラスの基板上に、電極駆動用ICをCOG実装法により実装した。

【0157】その後、10μm以下の粉末にしたSn-Pb-O-F系の低融点ガラス（昭栄化学工業社製）をメチルアルコールと重量濃度で1:1の割合に混合し、ペースト状にしたものをシールド部材となるHOY A製の1mm厚の白板ガラスに塗布する。白板ガラスは、サンドブラスト法により有機エレクトロルミネセンス素子の構成部分と対向する部分を0.3mmくらい貫いた。これにより、シールドガラスが有機エレクトロルミネセンス素子に接触して破壊することを防ぐことができる。なお、サンドブラスト法に変わってホーニング法を用いても良い。次に、有機溶剤を気化させるため、一度100℃で10分間の乾燥工程を行った後、電気炉で300℃、10分間加熱し、取り出して素子が形成されているガラスの基板1に重ね合わせ接する。以上の方でガラスをシールド部材8に用いた有機エレクトロルミネセンス素子を完成させることができる。

【0158】（比較例6）比較例6として、リード線の下地層に銅をめっきしないことを除いて実施の形態16と同様な方法により、導電層が形成されていない有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【0159】以上のようにして作製した実施の形態11及び比較例6による有機エレクトロルミネセンス素子を10Vの直流電圧により駆動させたところ、実施の形態11により作製した有機エレクトロルミネセンス素子の発光部における発光輝度の差は±3%であったのに対して、比較例6により作製した有機薄膜EL素子の発光部における発光輝度の差は±10%であった。

【0160】また、60℃で90%RHに500時間保存後のダークスポットは実施の形態11により作製した有機エレクトロルミネセンス素子と比較例6で示した有機エレクトロルミネセンス素子では大きな違いはなかった。

【0161】従って、実施の形態11に示した本発明では輝度バラツキが少なく保存安定性の優れた有機エレクトロルミネセンス素子が得られる。

【0162】（実施の形態12）ガラスの基板の上にスパッタリング法によって厚さ0.16μmのITO薄膜を形成した後、ITO膜上にレジスト材（東京応化社製、OFPR-800）をスピコート法により塗布して厚さ10μmのレジスト膜を形成し、マスク、露光、現像して、ITO膜上のレジスト膜を所定の形状にパターンニングした。このガラスの基板を60℃で5%塩酸中に浸漬して、レジスト膜が形成されていない部分のITO膜をエッチングしてからレジスト膜を除去し、ITO膜からなる陽極及びリード線が形成されたガラスの基板を得た。このガラスの基板上のレジスト膜を除去した後、洗剤（フルウチ化学社製、セミコクリーン）による5分間の超音波洗浄、純水による10分間の超音波洗浄、アンモニア水1に対して過酸化水素水1と水5を混合した溶液による5分間の超音波洗浄、70℃の純水による5分間の超音波洗浄の順に洗浄処理した後、窒素ブローアでガラスの基板に付着した水分を除去し、さらに250℃に加熱して乾燥した。このように洗浄したガラスの基板の陽極が形成されている部分に蒸着法により、厚さ0.05μmのTPD薄膜と0.075μmのAl<sub>1</sub>q<sub>3</sub>薄膜が積層された構成からなる有機薄膜層を形成した後、Al<sub>1</sub>q<sub>3</sub>薄膜の上面に所定のマスクを施した後、2元素蒸着法により厚さ0.25μmのAl-Li合金薄膜からなる下地層を形成した。さらに、下地層上に蒸着法により厚さ0.8μmのAg薄膜からなる導電層を形成し、有機薄膜層上に2層構造の陰極を形成した。このようにして陰極が形成されたガラスの基板に、電極駆動用ICをCOG（Chip On Glass）実装法により実装した。

【0163】その後のシールド部材形成は実施の形態11と同様の方法で形成した。（比較例7）比較例7として、陰極に導電層を用いず1層とした以外では実施の形態12と同様の方法で有機エレクトロルミネセンス素子を作製した。

【0164】以上のようにして作製した実施の形態12及び比較例7における有機エレクトロルミネセンス素子を5V、8V、10Vの各直流電圧により陰極を共通電極として駆動させたところ、実施の形態12における有機薄膜EL素子の発光部における発光輝度の差はいずれの電圧の場合も±1%であったのに対して、比較例7における有機エレクトロルミネセンス素子の発光輝度の差は±5%であった。

【0165】60℃で90%RHに500時間保存後のダークスポットは実施の形態12により作製した有機エレクトロルミネセンス素子と比較例7で示した有機エレクトロルミネセンス素子では大きな違いはなかった。

【0166】従って、実施の形態12に示した本発明では輝度バラツキが少なく保存安定性の優れた有機エレクトロルミネセンス素子が得られる。

【0167】（実施の形態13）ガラスの基板1上にI



T<sub>0</sub>膜からなる陰極2と、TPDからなる正孔輸送層4と、A<sub>1</sub>q<sub>3</sub>からなる発光層5と、A<sub>1</sub>-Li合金からなる陰極6が積層された有機エレクトロルミネセンス素子を作製し、それを液晶表示のバックライトに使用した。図11にその構造を示す。

【0168】図11は、本発明の実施の形態における有機エレクトロルミネセンス素子をバックライト用の表示パネルに用いた装置の斜視図である。

【0169】有機エレクトロルミネセンスの素子は白色発光を得るために以下に示すような多層構造とした。まず、その作製方法としては52mm×15mm×1mmサイズのITO付きガラスの基板1上に真空抵抗加熱蒸着法を用いて正孔輸送材となるTPDを500、青色の発光層5となる亜鉛のオキサゾール錯体を300、緑色の発光層5となるA<sub>1</sub>q<sub>3</sub>を200、赤色の発光層5には1.5mol-%のフェニルキサゾンをドーピングした200のA<sub>1</sub>q<sub>3</sub>を順次積層した。続いて陰極材となるLi<sub>2</sub>Oと10at%のA<sub>1</sub>Li合金を2000形成した後、真空を破らずに同じチャンパー内で酸化ゲルマニウム(GeO)を5000形成し、チャンパーから取り出す。次にこの素子に封止をするため、1mm厚の白板ガラスの基板1をシールド部材8とし、実施の形態1で用いた低融点ガラスを用いて封止を行う。こうして得られたシールド部材8によって封止を施された図中20の有機エレクトロルミネセンス素子を液晶表示部の背面に配し、液晶モジュールを完成させる。図中16は筐体、17は液晶表示パネル19を制御するためのドライバ、18は外周部の金属フレームである。

【0170】冷陰極管をバックライトに用いた従来の装置では、発光面を均一にするため液晶表示部の背面に拡散板を設けなければならない。これに対し、有機エレクトロルミネセンス素子を用いた本発明の液晶モジュールとは比べて拡散板を必要としないため、薄型化が可能である。

【0171】本実施の形態では白色発光を得るために青色発光層、緑色発光層、赤色発光層を積層した構造についてのみ示したが、発光層5は青色、緑色、赤色の色素を混合した単層型の構造であっても当然のごとくなんら問題とはならない。さらに、各色に用いられる発光材料は特に限定される物ではなく、青色発光材としてはオキサジアゾール誘導体、テトラフルエニルシクロペンタジエン等、赤色発光材料にはDCMをドーピングしたA<sub>1</sub>q<sub>3</sub>等であっても良い。また、特に携帯用のバックライト、例えば、時計、電卓、電話の表示部に用いられる場合には必ずしも白色光を必要とするわけではなく、青色、緑色、赤色の単色光であっても良い。そのため、発光層5はそれぞれの発光を示す材料のみから形成された構造と成っても良い。

【0172】(実施の形態14)図12に、本発明の実施の形態における有機エレクトロルミネセンス素子をド

ットマトリックス方式の表示パネルに用いた装置の斜視図を示す。

【0173】まず、スパッタリング法によりガラスの基板1上に膜厚160nmのITO膜を形成した後、ITO膜上にレジスト材(東京応化社製、OFPR-800)をスピンコート法により塗布して厚さ10μmのレジスト膜を形成し、マスク、露光、現像してレジスト膜を幅300μm、ピッチ400μmの線状にパターンニングした。

【0174】次に、このガラスの基板1を60℃で50%の塩酸中に浸漬して、レジスト膜が形成されていない部分のITO膜をエッチングした後、レジスト膜も除去し、陰極2として、幅300μm、ピッチ400μmの線状にパターンニングされたITO電極が形成されたガラスの基板1を得た。

【0175】次に、このガラスの基板1を、洗剤(フルウチ化学社製、セミコクリーン)による5分間の超音波洗浄、純水による10分間の超音波洗浄、アンモニア水1(体積比)に対して過酸化水素水1と水5を混合した溶液による5分間の超音波洗浄、70℃の純水による5分間の超音波洗浄の順に洗浄処理した後、窒素グローアでガラスの基板1に付着した水分を除去し、さらに250℃に加熱して乾燥した。

【0176】乾燥したガラスの基板1のITO電極側の表面に、2×10<sup>-6</sup>Torr以下の真空度まで減圧した抵抗加熱蒸着装置内にて、正孔輸送層4としてTPD膜を約50nmの膜厚で形成した。

【0177】次に、同様に抵抗加熱蒸着装置内にて、TPD膜上に発光層5としてA<sub>1</sub>q<sub>3</sub>膜を約75nmの膜厚で形成した。尚、TPD膜とA<sub>1</sub>q<sub>3</sub>膜の蒸着速度は、共に0.2nm/sであった。

【0178】次に、同様に抵抗加熱蒸着装置内にて、A<sub>1</sub>q<sub>3</sub>膜上に10at%のLiを含むA<sub>1</sub>-Li合金を蒸着源として、メタルマスクを基板1と蒸着源との間に配し、ITOパターンと直交するように、陰極6であるA<sub>1</sub>-Li合金電極を幅300μm、ピッチ400μm、膜厚200nmの形状に形成した。さらに、A<sub>1</sub>-Li合金電極上にイオンビームスパッタ法により膜厚1μmのGeO膜と膜厚10μmのAg膜を順次積層して、保護膜7とした。

【0179】さらに、これらの保護膜を形成したガラスの基板1上に、サンドブラスト法により中心部に深さ0.3mmの凹状部を形成した板厚1mmの白板ガラスからなるガラスキャップをシールド部材8として用い、UV樹脂(協立化学産業社製、ワードロックNO.856)を接着材として1ジュールの紫外線を照射することにより硬化させることで接着して表示パネルを作製した。

【0180】以上の方法により得られた表示パネルのITO電極をプラス側、A<sub>1</sub>-Li合金電極をマイナス側

としてドライバーを接続し、選択した陽極2、陰極6に直流電圧又は直流電流を印加すれば、直交する部分が発光し、ドットマトリックス型の表示デバイスとして使用することができる。

【0181】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、ガラスやステンレスのシールド部材を低融点ガラスや低融点はんだにより基板に接着することにより、陰極や有機薄膜層への水分や酸素の進入を完全に遮断し、発光層におけるダークスポットの成長を防止し、発光輝度の経時的な低下を抑制することができることから、有機エレクトロルミネセンス素子の耐久性及び信頼性を著しく向上させることができるという優れた効果を有する。また、外的要因による保護膜、陰極、有機薄膜層、陽極の損傷を防止することができることから、取り扱いや保管、搬送における作業性に優れた有機エレクトロルミネセンス素子を提供することができるという優れた効果が得られる。さらに、カーボンを介して陽極と有機薄膜層を強固に付着して、発光特性の信頼性を向上し、また、リード線及び陰極を導電性の優れた材料で被覆することにより、発光効率を高める。陰極の材料として、Mgを含有するAl系合金、MgとLiを含有するAl系合金、Mnを含有するAl系合金、MnとLiを含有するAl系合金の内いずれか1つにすることによって、陰極の耐食性を向上し、信頼性を高めるという作用を有する。

【0182】また、本発明の有機エレクトロルミネセンス素子の製造方法によれば、陰極や有機薄膜層への水分や酸素の進入を完全に遮断できるシールド部材を簡便にかつ量産性よく形成できるとともに、超音波、又はレーザー光を用いて、極めて短時間で、また局所的に低い加熱温度で基板とシールド部材を接着できることから、有機エレクトロルミネセンス素子を熱破壊することなく、耐久性及び信頼性に優れた有機エレクトロルミネセンス素子を量産性よくかつ低原価で製造することができるという優れた効果が得られる。

【0183】また、本発明の表示装置によれば、発光輝度の経時的な低下が小さく、耐久性及び信頼性に優れた表示装置を提供することができるという優れた効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態における有機エレクトロルミネセンス素子の要部断面図

【図2】本発明の一実施の形態における有機エレクトロルミネセンス素子の要部断面図

【図3】本発明の一実施の形態における有機エレクトロ

ルミネセンス素子の要部断面図

【図4】本発明の一実施の形態における有機エレクトロルミネセンス素子の要部断面図

【図5】本発明の一実施の形態における有機エレクトロルミネセンス素子の平面図

【図6】本発明の一実施の形態におけるレーザを用いて接着層を融着させる方法を示す構成図

【図7】本発明の実施の形態における保存期間とダークスポットの成長との関係図

【図8】本発明の実施の形態における保存期間とダークスポットの成長との関係図

【図9】本発明の実施の形態における発光時間と相対輝度との関係図

【図10】本発明の実施の形態における保存期間とダークスポットの成長との関係図

【図11】本発明の実施の形態における有機エレクトロルミネセンス素子をバックライト用の表示パネルに用いた装置の斜視図

【図12】本発明の実施の形態における有機エレクトロルミネセンス素子を用いた液晶照明装置の断面図

【図13】本発明の実施の形態における輝度と電圧との関係図

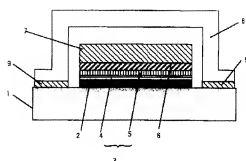
【図14】本発明の実施の形態における保存期間とダークスポットの成長との関係図

【図15】従来の有機エレクトロルミネセンス素子の要部断面図

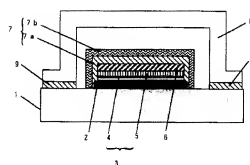
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 陽極
- 3 有機薄膜層
- 4 正孔輸送層
- 5 発光層
- 6 陰極
- 7 保護層
- 7a 最下層
- 7b 上部層
- 8 シールド部材
- 9 接着層
- 10 カーボン保護膜
- 11 電圧駆動IC
- 12 リード線
- 13 YAGレーザ
- 14 反射ミラー
- 15 レンズ

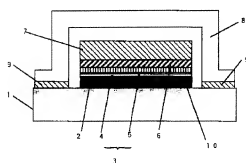
【図1】



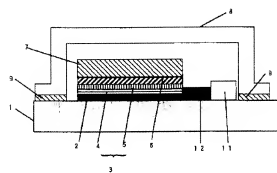
【図2】



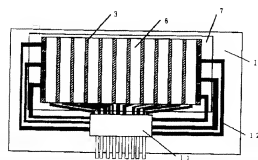
【図3】



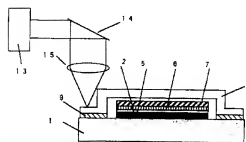
【図4】



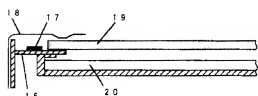
【図5】



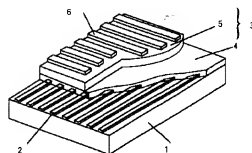
【図6】



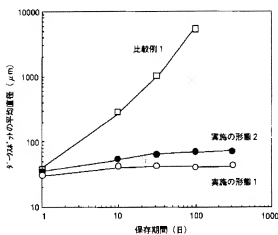
【図11】



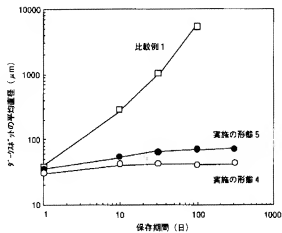
【図12】



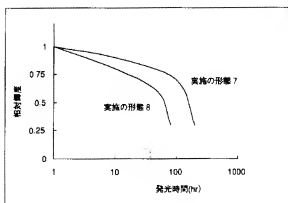
【図7】



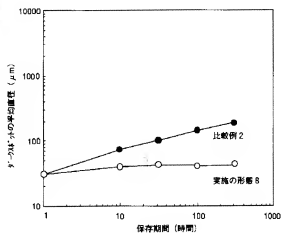
【図8】



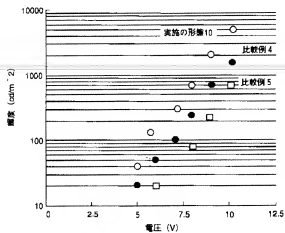
【図9】



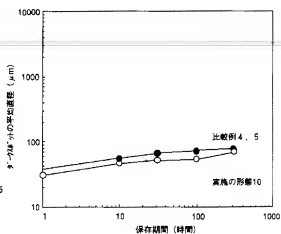
【図10】



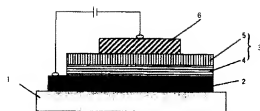
【図13】



【図14】



【図15】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
H05B 33/26

識別記号

F I  
H05B 33/26

(72)発明者 小松 隆宏  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72)発明者 坂上 恵  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内